



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 312 386**

51 Int. Cl.:
C03C 17/36 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01115761 .7**
96 Fecha de presentación : **10.07.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1174397**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2002**

54 Título: **Productos recubiertos termotratables de baja emisividad calorífica y procedimientos de realización de los mismos.**

30 Prioridad: **10.07.2000 US 217101 P**
28.02.2001 US 794224

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73 Titular/es: **GUARDIAN INDUSTRIES Corp.**
2300 Harmon Road
Auburn Hills, Michigan 48326-1714, US
Centre Luxembourgeois de Recherches pour le
Verre et la Céramique S.A.

72 Inventor/es: **Lingle, Philip J.;**
Dietrich, Anton;
Laird, Ronald E. y
Lemmer, Jean-Marc

74 Agente: **Miazzetto, Fabrizio**

ES 2 312 386 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Productos recubiertos termotratables de baja emisividad calorífica y procedimientos de realización de los mismos.

5 La presente invención se refiere a productos recubiertos termotratables de baja emisividad calorífica ("low-E") y a procedimientos de realización de los mismos. Dichos productos recubiertos se pueden utilizar en el campo de los parabrisas de vehículos, de las unidades de vidrio aislante (IG) y en otras aplicaciones adecuadas.

Antecedentes de la invención

10 Las capas de recubrimiento destinadas al tratamiento de la luz solar resultan conocidas en la técnica. Dichas capas de recubrimiento a menudo pretenden reflejar las radiaciones infrarrojas (IR) al mismo tiempo que permiten un factor de transmisión de la luz visible muy elevado. En la industria automovilística, por ejemplo, los parabrisas de los vehículos presentan a menudo un factor de transmisión de la luz visible por lo menos del 70% en los Estados Unidos y por lo menos del 75% en Europa, incluso cuando se dispone entre los sustratos opuestos de cristal una capa de polivinilbutiral (PVB). Dicha necesidad de un factor de transmisión de la luz visible elevado entra en conflicto con la necesidad de una buena reflexión de los IR y resulta difícil obtener ambas simultáneamente. Al realizar los modelos de recubrimiento de baja emisividad calorífica, más compleja resulta la necesidad de realización de una capa de recubrimiento duradera mecánicamente y/o químicamente, así como la necesidad de una capa de recubrimiento con una reflectancia visible baja (lado de cristal) que no experimente un cambio radical de color cuando se observa desde distintos ángulos de visión. Se pretende asimismo que dichos recubrimientos resulten termotratables, de modo que se puedan utilizar en parabrisas de automóviles en los que se requiere flexión térmica, unidades de IG templado y similares.

25 La patente US nº 5.584.902 da a conocer un sistema de recubrimiento de baja emisividad calorífica que comprende, desde el sustrato de vidrio hacia el exterior, un conjunto de unidades superpuestas de: $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NiCr}/\text{Ag}/\text{NiCr}/\text{Si}_3\text{N}_4$. Desafortunadamente, a pesar de que dicho recubrimiento resulta termotratable y presenta una baja emisividad calorífica natural, está caracterizado por unos valores bastante elevados de emisividad y/o resistencia laminar lo que produce unos valores bastante bajos de R_{solar} (reflectancia de la energía solar total) de aproximadamente el 22-24%. Por ejemplo, una capa de recubrimiento descrita en la patente US nº 5.584.902 presenta una resistencia laminar (R_s) de 14,4 ohmios/cuadrado y una emisividad normal (E_n) de 0,15 antes del tratamiento térmico; y una R_s de 10,5 ohmios/cuadrado y una emisividad normal E_n de 0,11 después del tratamiento térmico.

30 La patente US nº 5.557.462 da a conocer un recubrimiento doble de baja emisividad calorífica que comprende, desde el cristal hacia el exterior, un conjunto de unidades superpuestas de:

35 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NiCr}/\text{Ag}/\text{NiCr}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{NiCr}/\text{Ag}/\text{NiCr}/\text{Si}_3\text{N}_4$. El sistema de recubrimiento de la patente US nº 5.557.462 se caracteriza por unos buenos valores de emisividad y unos buenos valores de R_{solar} . Desafortunadamente, los sistemas de recubrimiento descritos en la patente US nº 5.557.462 no resultan termotratables (por ejemplo, cuando se realiza el tratamiento térmico R_s aumenta desde aproximadamente 3-5 hasta más que 10 y se presenta una cierta tendencia a la turbidez). Debido a que los recubrimientos descritos en la patente US nº 5.557.462 no resultan termotratables, desde un punto de vista práctico no se pueden utilizar en aplicaciones tales como los parabrisas de vehículos (en los que se requiere flexión térmica) u otras aplicaciones que requieren un tratamiento térmico (HT) tales como el templado, el refuerzo térmico o la flexión.

40 Otros recubrimientos dobles de plata se describen en la parte de los antecedentes de las solicitudes mencionadas anteriormente. Véase asimismo la patente US nº 6.060.178. Desafortunadamente, dichos sistemas de recubrimiento presentan una pobre durabilidad antes y/o después del tratamiento térmico.

Resumen de la invención

45 Un objetivo de determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención es proporcionar un recubrimiento (o sistema de capas) termotratable de baja emisividad calorífica que resulte duradero mecánicamente y/o químicamente antes y después del tratamiento térmico, este sistema de recubrimiento teniendo un factor de transmisión de la luz visible de, por lo menos, aproximadamente 70%.

50 Otro objetivo de determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención es proporcionar un recubrimiento doble de baja emisividad calorífica de plata que resulte termotratable y que resulte duradero mecánicamente y químicamente.

55 Otro objetivo de determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención es proporcionar un recubrimiento doble de baja emisividad calorífica de plata que incluya por lo menos una capa de contacto graduada por oxidación que contacte con una capa para reflejar IR donde el grado de oxidación en la capa de contacto esté graduada o cambie a través del espesor de la capa. La(s) capa(s) de contacto graduada(s) puede(n) ayudar a habilitar al recubrimiento a tener un factor de transmisión de la luz visible alto acoplado con una tratabilidad térmica.

ES 2 312 386 T3

Otro objetivo de determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención es proporcionar un recubrimiento que incluya una(s) capa(s) de contacto con Ni o NiCr inclusive (por ejemplo, una capa de NiCrO_x) que esté graduado por oxidación a través del espesor, para que una parte de la capa esté más graduada que otra parte de la capa. Otra vez, se estima que la(s) capa(s) de contacto graduada(s) puede(n) ayudar a habilitar al recubrimiento a tener un factor de transmisión de la luz visible alto acoplado con una tratabilidad térmica.

Otro objetivo de determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención es utilizar una capa de nitruro de silicio en un conjunto de capas superpuestas con el fin de reducir la turbidez que se experimenta con el tratamiento térmico. Dicha capa de nitruro de silicio puede ser enriquecida con Si en ciertas formas de realización.

Otro objetivo de determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención es proporcionar un recubrimiento/sistema de capas termotratable doble de plata diseñado para: a) ser duradero mecánicamente, b) tener un factor de transmisión de la luz visible de, por lo menos, aproximadamente 70%, más preferentemente de, por lo menos, aproximadamente 75%, y c) tener un valor de R_{solar} por de, por lo menos, aproximadamente 26%, más preferentemente de, por lo menos, aproximadamente 28% y más preferentemente de, por lo menos, aproximadamente 29%.

Otro objetivo de determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención es proporcionar un recubrimiento según uno o varios de los objetivos indicados anteriormente, que se pueda utilizar en el campo de una unidad de ventana de IG y/o en un parabrisas de un vehículo.

Otro objetivo de determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención es proporcionar un recubrimiento termotratable de baja emisividad calorífica que tenga un factor de transmisión de la luz visible combinado con una emisividad normal (E_n) que no sea superior a 0,08 (más preferentemente no superior a 0,06) antes del tratamiento térmico y/o una E_n que no sea superior a 0,07 (más preferentemente no superior a 0,05) después del tratamiento térmico (HT).

Otro objetivo de determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención es proporcionar un recubrimiento termotratable de baja emisividad calorífica que tenga un factor de transmisión de la luz visible alto combinado con una resistencia laminar (R_s) que no sea superior a 10,0 ohmios/cuad. (más preferentemente no superior a 8,0 ohmios/cuad. y, más preferentemente, no superior a aproximadamente 5,0 ohmios/cuad.) antes del tratamiento térmico; y/o una R_s que no sea superior a 8,0 ohmios/cuad. (más preferentemente no superior a 6,0 ohmios/cuad. y, más preferentemente, no superior a aproximadamente 4,0 ohmios/cuad.) después del tratamiento térmico.

Otro objetivo de determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención es proporcionar un recubrimiento termotratable de baja emisividad calorífica que se caracterice por una estabilidad sustancial de color especular con cambios del ángulo de visión (VA). Por ejemplo, en determinadas formas de realización los productos recubiertos de la presente invención pueden experimentar un cambio de la coordenada a* del color especular a la cara de cristal (es decir, Δa*) que no es superior a 4,0, más preferentemente no superior a 3,0 y lo más preferentemente no superior a 2,0 dado un cambio de VA de aproximadamente 60 grados.

Otro objetivo de determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención es proporcionar un recubrimiento termotratable de baja emisividad calorífica doble de plata con un valor de la coordenada a* del color especular a la cara de cristal dentro de la región desde -2,0 a 2,0 antes y/o después de un cambio de VA de 60 grados desde el normal, para minimizar o reducir un cambio de color identificable a simple vista por un ser humano.

Otro objetivo de determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención es proporcionar un recubrimiento termotratable de baja emisividad calorífica doble de plata que tenga un valor de turbidez después del tratamiento térmico que no sea superior a 0,40, más preferentemente no superior a 0,30 (monolítico y/o en el contexto de un laminado como un parabrisas).

Otro objetivo de determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención es proporcionar un producto laminado tratado térmicamente que tenga un recubrimiento doble de plata de baja emisividad calorífica con una reflectancia (R_y) (III. C, 2 grados) visible a la cara de cristal que no sea superior a 11%, más preferentemente no superior a 9,0% y, más preferentemente, no superior a 8,5%.

Otro objetivo de la presente invención es cumplir uno o más de los objetivos mencionados anteriormente.

Hablando en general, determinadas formas de realización ejemplares de la presente invención cumplen uno o varios de los objetivos mencionados anteriormente proporcionando un producto recubierto que incluye un recubrimiento soportado sobre un sustrato de cristal, el recubrimiento comprendiendo:

una capa reflectora de infrarrojo (IR) que está en contacto con, e interpuesta entre, la primera y la segunda capas, dicha segunda capa comprende NiCrO_x; y

en el que por lo menos dicha segunda capa que comprende NiCrO_x está graduada por oxidación para que una primera parte de dicha segunda capa cercana a dicha capa reflectora de infrarrojo (IR) esté menos oxidada que una segunda parte de dicha segunda capa que está más lejos de dicha capa reflectora de infrarrojo (IR).

ES 2 312 386 T3

Algunas otras formas de realización ejemplares de la presente invención cumplen uno o varios de los objetivos o necesidades mencionados anteriormente proporcionando un producto recubierto que incluye un recubrimiento soportado sobre un sustrato, el recubrimiento comprendiendo:

5 una capa reflectora de infrarrojo (IR) metálica que contacta con, y está interpuesta entre, las primeras y segundas capas; y

en el que dicha segunda capa de contacto está graduada por oxidación y se vuelve progresivamente más oxidada a través de su espesor más allá de dicha capa reflectora de infrarrojo (IR).

10 Algunas otras formas de realización ejemplares de la presente invención cumplen una o varias de las necesidades u objetos mencionados anteriormente proporcionando un producto recubierto que comprende:

un recubrimiento proporcionado sobre un sustrato de cristal, dicho recubrimiento comprende, desde el sustrato de cristal hacia el exterior:

- 15
- a) por lo menos una capa dieléctrica;
 - b) una primera capa de contacto que está oxidada por lo menos en parte;
 - 20 c) una primera capa reflectora de IR comprendiendo Ag;
 - d) una segunda capa de contacto que está oxidada por lo menos en parte, dicha primera capa reflectora de IR contacta con cada una de dichas primera y segunda capas de contacto;
 - 25 e) por lo menos una capa dieléctrica adicional;
 - f) una tercera capa de contacto que está oxidada por lo menos en parte;
 - g) una segunda capa reflectora de IR comprendiendo Ag;
 - 30 h) una cuarta capa de contacto que está oxidada por lo menos en parte, dicha segunda capa reflectora de IR contacta con cada una de dichas tercera y cuarta capas de contacto;
 - i) por lo menos una capa dieléctrica adicional;

35 en el que, después de estar tratado térmicamente (HT) y laminado, dicho producto recubierto tiene un factor de transmisión visible de por lo menos, aproximadamente 70%, un valor de T_{solar} que no es superior a aproximadamente 50%, un valor de R_{solar} por lo menos de 26% y una resistencia laminar (R_s) que no es superior a 8,0 ohmios/cuad; y en el que por lo menos dos de dichas primera, segunda, tercera y cuarta capas de contacto comprenden por lo menos Ni o una aleación de Ni.

40

Algunas otras formas de realización ejemplares de la presente invención cumplen una o varias de las necesidades o objetos mencionados anteriormente a través de proporcionar un producto recubierto que comprende:

45 un recubrimiento proporcionado sobre un sustrato de cristal, dicho recubrimiento comprende, desde el sustrato de cristal hacia el exterior:

- a) por lo menos una capa dieléctrica que comprende nitruro de silicio;
- b) una primera capa de contacto que comprende Ni o una aleación de Ni oxidado por lo menos en parte;
- 50 c) una primera capa reflectora de IR comprendiendo Ag;
- d) una segunda capa de contacto que comprende Ni o una aleación de Ni oxidado por lo menos en parte;
- 55 e) por lo menos una capa dieléctrica adicional;
- f) una tercera capa de contacto que comprende Ni o una aleación de Ni oxidado por lo menos en parte;
- 60 g) una segunda capa reflectora de IR comprendiendo Ag;
- h) una cuarta capa de contacto que comprende Ni o una aleación de Ni oxidado por lo menos en parte;
- i) por lo menos una capa dieléctrica adicional;

65 en el que, después de estar tratado térmicamente (HT), dicho producto recubierto tiene un factor de transmisión visible de, por lo menos, 70%, un valor de T_{solar} que no es superior a 50%, un valor de R_{solar} de, por lo menos, 26% y una resistencia laminar (R_s) que no es superior a 8,0 ohmios/cuad.

ES 2 312 386 T3

Algunas otras formas de realización ejemplares de la presente invención cumplen una o varias de las necesidades u objetos mencionados anteriormente proporcionando un procedimiento de pulverización catódica de una capa graduada por oxidación, el procedimiento comprendiendo:

5 proporcionar un sustrato;

proporcionar un aparato de pulverización catódica incluyendo por lo menos un blanco;

10 dirigir una primera porción de gas cerca de una primera cara del blanco y una segunda porción de gas cerca de una segunda cara del blanco, la primera porción de gas incluyendo más oxígeno que la segunda porción de gas para que se forme una capa graduada por oxidación sobre una capa reflectora de IR pasando el sustrato por debajo del blanco, la capa graduada por oxidación estando más oxidada en una parte de la misma que en otra parte de la misma.

15 La presente invención se describirá a continuación en relación con determinadas formas de realización ejemplares de la misma tal como se ilustra en los dibujos siguientes, en los que:

En los dibujos

20 La Figura 1 es una vista en sección transversal de un producto recubierto según una forma de realización de la presente invención.

25 La Figura 2 es una vista en sección transversal parcial esquemática de un parabrisas laminado de un vehículo según una forma de realización de la presente invención en el que se pueden utilizar recubrimientos según cualquier forma de realización de la presente invención.

La Figura 3(a) es una vista en sección transversal de una parte de un recubrimiento según una forma de realización de la presente invención ilustrando un par de capas de contacto graduadas por oxidación (por ejemplo, capas de NiCrO_x) que rodean una capa reflectora de IR (por ejemplo, de Ag).

30 La Figura 3(b) es una vista en sección transversal de una parte de un recubrimiento según una forma de realización de la presente invención ilustrando una capa reflectora de IR (por ejemplo, de Ag) rodeada por un par de capas graduadas de contacto (por ejemplo, capas de NiCrO_x), encontrándose graduada por oxidación únicamente una de las mismas.

35 La Figura 4 es una vista en sección transversal esquemática y parcial que ilustra como una capa de contacto graduada (por ejemplo, una capa de NiCrO_x) se deposita por pulverización catódica según una forma de realización de la presente invención.

40 La Figura 5 es una vista en sección transversal del conjunto de capas superpuestas de los ejemplos 1-3.

La Figura 6 es una vista en sección transversal de un producto recubierto según otra forma de realización de la presente invención.

45 Descripción detallada de determinadas formas de realización ejemplares de la invención

A continuación, se hará referencia más particularmente a los dibujos adjuntos en los que las referencias numéricas indican las partes o capas desde diversas vistas.

50 Determinadas formas de realización de la presente invención proporcionan un sistema de recubrimiento o de capas de baja emisividad calorífica que se puede utilizar en aplicaciones tales como parabrisas de vehículos, otras ventanas de vehículos, tragaluces, puertas de cristal, unidades de IG y similares. Los recubrimientos según determinadas formas de realización de la presente invención presentan preferentemente unas características de baja emisividad calorífica así como un elevado factor de transmisión de la luz visible y resultan termotratables. Preferentemente, los recubrimientos de determinadas formas de realización de la presente memoria resultan duraderos antes y/o después del tratamiento térmico (HT) y el HT no provoca un cambio significativo en la resistencia laminar (R_s) y/o en la turbidez. Tal como se conoce en la técnica, dicho HT a menudo requiere calentar el sustrato recubierto a temperaturas comprendidas entre 1.100°F (593°C) y 1.450°F (788°C) durante un período de tiempo suficiente para alcanzar el resultado pretendido (por ejemplo, el templado, la flexión y/o el refuerzo térmico).

60 La Figura 1 es una vista en sección transversal de un producto recubierto según una forma de realización de la presente invención. El producto recubierto comprende el sustrato 1 (por ejemplo un sustrato de cristal transparente, de color verde, de color bronce o de color azul verdoso con un espesor comprendido entre aproximadamente 1,0 mm y 10,0 mm, más preferentemente entre aproximadamente 1,8 mm y 4 mm de espesor), una primera capa dieléctrica antirrefleitora 3, una segunda capa dieléctrica reductora de la turbidez 5, una primera capa de contacto inferior 7 (que entra en contacto con la capa 9), una primera capa metálica conductora reflectora de los infrarrojos (IR) 9, una primera capa de contacto superior 11 (que entra en contacto con la capa 9), una tercera capa dieléctrica 13 (que se puede depositar en una o en una pluralidad de etapas en las distintas formas de realización de la presente invención),

ES 2 312 386 T3

una cuarta capa dieléctrica 15, una segunda capa de contacto inferior 17 (que entra en contacto con la capa 19), una segunda capa metálica conductora reflectora de los infrarrojos (IR) 19, una segunda capa de contacto superior 21 (que entra en contacto con la capa 19), una quinta capa dieléctrica 23 y, finalmente una sexta capa dieléctrica protectora 23. Cada una de las capas “de contacto” entra en contacto por lo menos con una capa reflectora de los IR. Las capas 3 a 25 mencionadas anteriormente constituyen un recubrimiento termotratable “low-E” (es, decir, de baja emisividad calorífica) 27 que se proporciona sobre un sustrato de plástico o de cristal 1.

En determinadas formas de realización de la presente invención, la primera capa dieléctrica 3 puede estar constituida por o comprender dióxido de titanio (TiO_x en el que x se encuentra comprendido entre 1,7 y 2,3, más preferentemente es 2,0), nitruro de silicio (Si_xN_y en el que x/y puede ser aproximadamente 0,75 (por ejemplo, Si_3N_4) o alternativamente x/y se puede encontrar comprendida entre aproximadamente 0,76 y 1,5 en las formas de realización enriquecidas con Si), dióxido de silicio (SiO_x en el que x se encuentra comprendido entre 1,7 y 2,3, más preferentemente es aproximadamente de 2,0), óxido de niobio (por ejemplo, Nb_2O_5), $SiZrN$, óxido de estaño, óxido de cinc, oxinitruro de silicio u otros materiales dieléctricos aptos. La primera capa dieléctrica 3 actúa de capa antirreflectora en determinadas formas de realización de la presente invención.

La segunda capa dieléctrica 5 puede actuar reduciendo la turbidez en determinadas formas de realización de la presente invención y está constituida por o comprende preferentemente nitruro de silicio (por ejemplo, Si_3N_4 o alternativamente Si_xN_y en el que x/y se encuentra comprendida entre 0,76 y 1,5, más preferentemente entre 0,85 y 1,2). Cuando se realiza la pulverización catódica de la(s) capa(s) de nitruro de silicio descritas en la presente memoria, se puede utilizar un blanco de Si o alternativamente se puede utilizar un blanco que comprenda Si mezclado con hasta un 3 a 20% en peso de aluminio y/o de acero inoxidable (por ejemplo SS n° 316), apareciendo aproximadamente dicha cantidad de aluminio y/o de acero en la(s) capa(s) realizada(s) de este modo. Se pueden utilizar otros materiales para reducir la turbidez de la capa 5, comprendiendo, pero sin limitarse al mismo, el $SiZrN$.

A pesar de que el Si_3N_4 se puede utilizar en la capa 5 (y/o en la capa 15) en determinadas formas de realización, se ha descubierto que el tipo de nitruro de silicio enriquecido con silicio como capa 5 resulta mejor en la reducción de la turbidez y/o en el aumento de la durabilidad mecánica de determinadas formas de realización de la presente invención. Si no se encuentra presente en dicha capa 5 (y/o 15), la turbidez tiende a ser por lo menos de 0,45; mientras que con dicha(s) capa(s) se reduce hasta un valor no superior al 0,4 tal como se expone en la presente memoria. En las formas de realización con nitruro de silicio enriquecido con Si, la capa 5 (y/o la capa 15) está constituida por o comprende Si_xN_y en el que x/y se encuentra comprendida entre 0,76 y 1,5, más preferentemente entre 0,85 y 1,2). El Si_3N_4 presenta un índice de refracción “n” aproximadamente de 2,04 y un coeficiente de atenuación de la radiación visible “k” aproximadamente de 0. Sin embargo, el nitruro de silicio enriquecido con Si según determinadas formas de realización de la presente invención puede presentar un índice de refracción por lo menos aproximadamente de 2,05, más preferentemente por lo menos aproximadamente de 2,07, y puede ser de 2,08 (a 632 nm) en las formas de realización a título de ejemplo. Asimismo, el nitruro de silicio enriquecido con Si según determinadas formas de realización de la presente invención puede presentar un coeficiente de atenuación de la radiación visible “k” por lo menos aproximadamente de 0,001, y más preferentemente por lo menos aproximadamente de 0,003. En un primer ejemplo monolítico después del HT de una capa de nitruro de silicio enriquecido con Si 5 (y/o 15) “n” resultó de 2,099 y “k” resultó de 0,0034; mientras que en un segundo ejemplo monolítico después del HT “n” resultó de 2,168 y “k” resultó de 0,014. El nitruro de silicio enriquecido con Si, además de resultar mejor en la reducción de la turbidez que el Si_3N_4 , se ha descubierto que también se adhiere mejor al óxido de titanio de la capa 3 de las formas de realización a título de ejemplo. Sorprendentemente, se ha descubierto asimismo que el nitruro de silicio enriquecido con Si bajo las capas de $NiCrO_x$ y de Ag de las Figuras 1, 5 y 6 proporciona una resistencia laminar (R_s) inferior.

Las capas reflectoras de infrarrojos (IR) 9 y 19 son preferentemente metálicas y conductoras, y pueden estar realizadas o comprender plata (Ag), oro o cualquier otro material reflector de los IR. Sin embargo, la Ag metálica es el material preferido para las placas reflectoras de IR 9 y 19 en determinadas formas de realización de la presente invención a título de ejemplo. Dichas capas reflectoras de IR contribuyen a permitir que el recubrimiento 27 presente unas características de baja emisividad calorífica.

Las capas de contacto 7, 11, 17 y 21 están constituidas por o comprenden óxido de níquel (Ni) o un óxido de una aleación de níquel tal como el óxido de cromo y níquel ($NiCrO_x$), en las formas de realización preferidas de la presente invención. Las capas 7, 11, 17 y/o 21 de $NiCrO_x$ se pueden encontrar completamente oxidadas en determinadas formas de realización de la presente invención (es decir, completamente estequiométricos) o se pueden encontrar oxidadas por lo menos aproximadamente en el 75% en otras formas de realización de la presente invención. A pesar de que el $NiCrO_x$ es el material preferido para las capas 7, 11, 17 y/o 21, los expertos en la materia podrán reconocer que se pueden utilizar en su lugar otros materiales (por ejemplo, óxidos de Ni, óxidos de aleaciones de Ni, óxidos de Cr, óxidos de aleaciones de Cr, $NiCrO_xN_y$ o cualquier otro material apto) en una o más de dichas capas. Se ha de señalar que las capas 7, 11, 17 y/o 21 pueden ser continuas o no serlo en las distintas formas de realización de la presente invención.

Cuando las capas 7, 11, 17 y/o 21 comprenden $NiCrO_x$ en determinadas formas de realización, el Ni y el Cr se pueden proporcionar en cantidades distintas, como en forma de nicromio con aproximadamente un 80 a 90% de Ni y un 10 a 20% de Cr en peso. Un blanco a título de ejemplo en la pulverización catódica para depositar dichas capas comprende no únicamente el SS-316, que comprende esencialmente un 10% de Ni y un 90% de otros ingredien-

ES 2 312 386 T3

tes, principalmente Fe y Cr, sino también la aleación de Haynes 214, que en peso comprende esencialmente (como composición nominal) los siguientes materiales que se pueden presentar también en dichas capas:

	Elemento	% en peso
5	Ni	75,45
10	Fe	4,00
15	Cr	16,00
20	C	,04
	Al	4,50
	Y	,01

Una o más de las capas de contacto 7, 11, 17 y/o 21 (por ejemplo constituidas por o que comprenden NiCrO_x) se encuentra(n) preferentemente graduada(s) por oxidación en determinadas formas de realización de la presente invención de modo que el grado de oxidación de la(s) capa(s) varía a lo largo del espesor de dicha(s) capa(s). Por ejemplo, una o más de las capas de contacto (7, 11, 17 y/o 21) se pueden graduar de modo que se encuentren menos oxidadas en la interfaz de contacto con la capa reflectora de IR inmediatamente adyacente (9 ó 19) que en la zona de la(s) capa(s) de contacto más alejadas o que se encuentran a la máxima distancia de la capa reflectora de IR inmediatamente adyacente. Se considera que la graduación de la oxidación de una o más de la(s) capa(s) de contacto 7, 11, 17 y/o 21 permite que el recubrimiento de baja emisividad calorífica 27 alcance la combinación de termotratabilidad y transmisión de la luz visible (que no resultaba anteriormente alcanzable utilizando capas de contacto de NiCrO_x en un sistema de recubrimiento doble de plata de baja emisividad calorífica; por ejemplo, véase la patente '462 mencionada anteriormente). Ello se explicará más detalladamente posteriormente haciendo referencia a las Figuras 3(a) y 3(b).

Haciendo referencia de nuevo a la Figura 1, la tercera capa dieléctrica 13 actúa como capa de acoplamiento entre las dos mitades del recubrimiento 27, y está constituida por o comprende óxido de estaño en determinadas formas de realización de la presente invención. Sin embargo, se pueden utilizar en su lugar otros materiales dieléctricos en la capa 13, comprendiendo, pero sin limitarse a los mismos, nitruro de silicio, dióxido de titanio, óxido de niobio, oxinitruro de silicio, óxido de cinc o similares. La cuarta capa dieléctrica 15 actúa como reductora de la turbidez en determinadas formas de realización de la presente invención y preferentemente está constituida por o comprende nitruro de silicio (por ejemplo, Si_3N_4 o alternativamente nitruro de silicio enriquecido con silicio tal como se ha expuesto anteriormente). Sin embargo, en formas de realización alternativas de la presente invención se pueden utilizar en su lugar otros materiales (por ejemplo, SiZrN) en la capa dieléctrica 15.

La quinta capa dieléctrica 23 puede estar constituida por o comprender óxido de estaño en determinadas formas de realización de la presente invención. Sin embargo, se pueden utilizar en su lugar otros materiales dieléctricos en la capa 23, comprendiendo, pero sin limitarse a los mismos, nitruro de silicio, dióxido de titanio, óxido de niobio, oxinitruro de silicio, óxido de cinc o similares. La capa dieléctrica protectora exterior 25 se proporciona por lo menos con un propósito de durabilidad y puede estar constituida por o comprender nitruro de silicio (por ejemplo, Si_3N_4) en determinadas formas de realización de la presente invención. Sin embargo, se pueden utilizar en su lugar otros materiales dieléctricos en la capa 25, comprendiendo, pero sin limitarse a los mismos, dióxido de titanio, oxinitruro de silicio, óxido de estaño, óxido de cinc, óxido de niobio, SiZrN o similares.

Se puede(n) proporcionar otra(s) capa(s) que se encuentran por debajo o por encima del recubrimiento ilustrado 27. De este modo, a pesar de que el sistema de capas o recubrimiento 27 se encuentra "sobre" o "soportado por" el sustrato 1 (directa o indirectamente), se pueden disponer otra(s) capa(s) entre los mismos. Por lo tanto, por ejemplo, el recubrimiento 27 de la Figura 1 se puede considerar "sobre" o "soportado por" el sustrato 1 incluso si se dispone(n) otra(s) capa(s) entre la capa 3 y el sustrato 1. Además, en determinadas formas de realización se pueden eliminar determinadas capas del recubrimiento 27, mientras que se pueden añadir otras en otras formas de realización de la presente invención sin apartarse del ingenio general de determinadas formas de realización de la presente invención.

La Figura 2 ilustra una estructura laminar (por ejemplo, un parabrisas de un vehículo) según una forma de realización de la presente invención que comprende el recubrimiento 27 de la Figura 1. Tal como se ilustra en la Figura 2, la estructura laminar (por ejemplo, un parabrisas) comprende un primer sustrato 1 de cristal, sobre el que se dispone el recubrimiento 27, y un segundo sustrato de cristal 31. Se dispone una capa de PVB 33 entre los sustratos de una manera conocida, de tal modo que una cara de la misma entre en contacto con el recubrimiento 27. En la forma de realización de la Figura 2, el recubrimiento 27 se dispone en/sobre la segunda (o nº 2) superficie 37 de la estructura

ES 2 312 386 T3

laminar. La primera superficie 35 se encuentra en el exterior de la estructura laminar expuesta al exterior del vehículo, la segunda superficie 37 se encuentra en el interior o dentro del sustrato exterior 1, la tercera superficie 39 se encuentra en el interior del sustrato 31 y la cuarta superficie 41 se encuentra en el interior del vehículo. Los recubrimientos 27 descritos en la presente memoria se disponen preferentemente tanto sobre la segunda 37 como sobre la tercera 39 superficie(s) de dichas estructuras laminares (lo que también resulta exacto en relación con las unidades de IG).

Haciendo referencia de nuevo a la Figura 1, a pesar de que la utilización de diversos espesores resulta compatible con uno o más de los objetivos expuestos en la presente memoria, los espesores preferidos a título de ejemplo y los materiales a título de ejemplo para las capas respectivas del sustrato de cristal 1 de la forma de realización de la Figura 1 son los siguientes:

TABLA 1

Materiales/espesores a título de ejemplo: forma de realización de la Figura 1

Capa	Intervalo preferido (Å)	Más preferido (Å)	Ejemplo (Å)
TiO ₂ (capa 3)	0-400 Å	50-250 Å	100 Å
Si _x N _y (capa 5)	0-400 Å	50-250 Å	170 Å
NiCrO _x (capa 7)	5-100 Å	10-50 Å	18 Å
Ag (capa 9)	50-250 Å	80-120 Å	105 Å
NiCrO _x (capa 11)	5-100 Å	10-50 Å	16 Å
SnO ₂ (capa 13)	0-800 Å	500-850 Å	650 Å
Si _x N _y (capa 15)	0-800 Å	50-250 Å	170 Å
NiCrO _x (capa 17)	5-100 Å	10-50 Å	18 Å
Ag (capa 19)	50-250 Å	80-120 Å	105 Å
NiCrO _x (capa 21)	5-100 Å	10-50 Å	16 Å
SnO ₂ (capa 23)	0-500 Å	100-300 Å	150 Å
Si ₃ N ₄ (capa 25)	0-500 Å	100-300 Å	250 Å

La Figura 6 ilustra un recubrimiento termotratable de baja emisividad calorífica 27 según otra forma de realización de la presente invención. El recubrimiento 27 de la Figura 6 es el mismo recubrimiento de la Figura 1 descrito anteriormente, con la excepción de que (i) se ha eliminado la capa dieléctrica 3 o (ii) se han sustituido las capas 3 y 5 con una capa simple de nitruro de silicio 40. La capa de nitruro de silicio 40 puede estar constituida por o comprender Si₃N₄ en determinadas formas de realización de la presente invención. En otras formas de realización, la capa de nitruro de silicio 40 puede estar constituida por o comprender Si_xN_y en la que x/y se puede encontrar comprendida entre aproximadamente 0,65 y 0,80 o alternativamente entre aproximadamente 0,76 y 1,5 en las formas de realización enriquecidas con silicio. En otra forma de realización particular de la Figura 6, la capa 40 puede estar constituida por, o incluir, SiZrN. La capa de nitruro 40 resulta ventajosa porque sirve para reducir turbidez y presenta preferentemente un espesor comprendido entre aproximadamente 10 Å y 500 Å, más preferentemente entre aproximadamente 200 Å y 400 Å de espesor. En dicha forma de realización, la capa reflectora de IR superior 19 puede presentar un espesor comprendido entre aproximadamente 0 Å y 10 Å, y/o la capa dieléctrica superior 25 puede presentar un espesor comprendido entre aproximadamente el 0% y el 10%. En otro aspecto de la forma de realización de la Figura 6, se puede utilizar nitruro de silicio en la capa 40 pero de un modo en que la parte inferior de la capa puede estar constituida por o comprender Si₃N₄, mientras que la parte superior es de nitruro de silicio del tipo enriquecido con silicio descrito anteriormente. Del mismo modo que con todas las formas de realización descritas en la presente memoria, el nitruro de silicio enriquecido con Si ha mejorado el rendimiento al reducir la turbidez en comparación con el Si₃N₄. La forma de realización de la Figura 6 tiende a presentar un factor de transmisión de la luz visible reducido (pero todavía por lo menos del 70%) en relación con la forma de realización de la Figura 1, pero puede resultar más duradero en determinadas circunstancias y la R_{solar} puede resultar superior a la de la forma de realización de la Figura 1 que, por supuesto, resulta beneficioso.

ES 2 312 386 T3

En determinadas formas de realización de la presente invención, los sistemas de recubrimiento/capa 27 según todas las formas de realización anteriores presentan las siguientes características de baja emisividad calorífica antes/después del tratamiento térmico (HT) cuando se encuentran en forma monolítica, tal como ilustra en la Tabla 2:

5

TABLA 2

Monolítico antes/después del tratamiento térmico (HT)

Característica	General	Más preferido	El más preferido
R_s (ohmios/cuad.) (antes del HT)	$\leq 10,0$	$\leq 8,0$	$\leq 5,0$
R_s (ohmios/cuad.) (después del HT)	$\leq 8,0$	$\leq 6,0$	$\leq 4,0$
E_n (antes del HT)	$\leq 0,08$	$\leq 0,06$	s/r
E_n (después del HT)	$\leq 0,07$	$\leq 0,05$	s/r
Turbidez (después del HT)	$\leq 0,40$	$\leq 0,30$	$\leq 0,28$

25 Los recubrimientos 27 según determinadas formas de realización de la presente invención (por ejemplo, de las Figuras 1 a 6) presentan las siguientes características del color, transmisión, reflectancia y turbidez (por ejemplo, se puede observar en la parte inferior un color grisáceo preferido) cuando se disponen sobre un sustrato de cristal transparente de sílice sodicocálcica (por ejemplo, de 2,1 mm de espesor) en forma laminar con otro sustrato de cristal transparente de sílice sodicocálcica similar (por ejemplo, en la forma de parabrisas de un vehículo con PVB o aceite de refracción entre ambos cristales), tal y como se muestra en la Figura 2 (es decir, en la superficie nº 2 de la estructura laminar), tal como se ilustra en la Tabla 3. En la Tabla 3 a continuación, $R_g Y$ es la reflectancia de la luz visible desde el exterior del vehículo tal como se ilustra en la Figura 2 y $R_f Y$ es la reflectancia de la luz visible desde la otra cara de la estructura laminar tal como el interior del vehículo de la Figura 2, y los valores a^* y b^* bajo dichos parámetros respectivos de reflectancia corresponden a la cara de cristal (g) (por ejemplo, el exterior del vehículo de la Figura 2) y la cara de la película (f) (por ejemplo, el interior del vehículo de la Figura 2), respectivamente.

40

TABLA 3

Color/transmisión después del HT: forma laminar

Característica	General	Más preferido
T_{vis} (III. A, 2 grad.):	$\geq 70\%$	$\geq 75\%$ (únicamente Figura 1)
T_{vis} (III. C, 2 grad.):	$\geq 70\%$	$\geq 75\%$ (únicamente Figura 1)
$R_g Y$ (III. A, C; 2 grad.):	$\leq 11\%$	$\leq 9\%$
a^*_g (III. A, C; 2°):	-2,0 a +2,0	-1,0 a +1,0
b^*_g (III. A, C; 2°):	-10,0 a +1,0	-8,0 a -2,0
$R_f Y$ (III. A, C; 2 grad.):	$\leq 11\%$	$\leq 9\%$
a^*_f (III. A, C; 2°):	-3,0 a +1,0	-2,0 a 0,0
b^*_f (III. A, C; 2°):	-5,0 a 0,0	-4,0 a -1,0
R_{solar} :	$\geq 26\%$	$\geq 28\%$
Turbidez:	$\leq 0,4$	$\leq 0,3$
T_{solar} :	$\leq 50\%$	$\leq 48\%$

65

ES 2 312 386 T3

Sorprendentemente, se ha descubierto que el conjunto de capas superpuestas según determinadas formas de realización de la presente invención se caracterizan por unos cambios en el color visible bastante reducidos debido al cambio del ángulo de visión (VA) cuando se observa desde la cara del cristal del producto (por ejemplo, desde el exterior del vehículo de la Figura 2). Por ejemplo, la Tabla 4 a continuación ilustra los bajos valores de Δa^*_g asociados a los productos laminares recubiertos de determinadas formas de realización de la presente invención cuando se observan desde un ángulo de visión normal (es decir, recto) en comparación con un ángulo de visión de 60° fuera del eje. Dicho con otras palabras, la Tabla 4 a continuación ilustra que según determinadas formas de realización de la presente invención Δa^*_g se puede mantener bastante bajo incluso dado un desplazamiento del ángulo de visión (VA) de 60° de modo que los artículos recubiertos no dan a simple vista la impresión de cambiar de color cuando se observan desde ángulos distintos. Se ha de señalar que los valores de Δb^* no se consideran tan importantes como los valores de Δa^* debido a que los cambios de a^* resultan habitualmente más perceptibles a simple vista que los cambios de b^* correspondientes. En determinadas formas de realización a título de ejemplo, el valor de a^*_g se encuentra comprendido entre -2,0 y +2,0, tanto antes como después del desplazamiento 60° en el ángulo de visión (VA), de modo que a^*_g permanece proximal al eje b^* (es decir, el eje b^* es azul(-)/amarillo(+)) vertical, mientras que el eje a^* es verde(-)/rojo(+) horizontal a pesar de dicho cambio radical en el ángulo de visión minimizando, por lo tanto, la aparición del cambio de color.

TABLA 4

Cambio de color con un desplazamiento de 60° en el ángulo de visión (VA)

Característica	General	Más preferido	El mejor
$R_g Y$ (VA normal)	$\leq 11\%$	$\leq 9\%$	$\leq 8\%$
a^*_g (VA normal)	-2,0 a +2,0	-1,0 a +1,0	-1,0 a 0,0
$R_g Y$ (VA de 60°)	$\leq 18\%$	$\leq 16\%$	$\leq 15\%$
a^*_g (VA de 60°)	-2,0 a +4,0	0,0 a +4,0	0,0 a 2,0
Δa^* (desplazamiento del VA de 60°)	$\leq 3,0$	$\leq 2,0$	s/r

Se ha comentado anteriormente que el sistema de recubrimiento doble de plata de baja emisividad calorífica de la patente US n° 5.557.462 (es decir, cristal/ $Si_3N_4/NiCr/Ag/NiCr/Si_3N_4/NiCr/Ag/NiCr/Si_3N_4$) no resulta termotratable por lo menos debido a que durante el tratamiento térmico R_s aumenta, por ejemplo desde aproximadamente 3 a 5 hasta superar 10, y tiende a aparecer turbidez. Se cree actualmente que si se aumenta significativamente el espesor de las capas de NiCr de la patente US n° 5.557.462 pretendiendo alcanzar la termotratabilidad, desafortunadamente disminuirá el factor de transmisión de la luz visible muy por debajo del 70% que significa que los productos recubiertos no resultan utilizables en las aplicaciones de parabrisas.

Sin embargo, se ha descubierto sorprendentemente que mediante la graduación por oxidación de una o más de las capas de contacto no cristalinas 7, 11, 17 y/o 21, el producto recubierto resultante puede conservar un factor de transmisión de la luz visible elevado, unas características de baja emisividad calorífica, comprendiendo una baja R_s , y una buena durabilidad con el tratamiento térmico (por ejemplo, templado, flexión térmica, etc.). En este sentido se hace referencia a las Figuras 3(a) y 3(b).

Tal como se ilustra en la Figura 3(a), ambas capas de contacto 7 y 11 (y/o 17 y 21) en cada una de las caras de la capa aplicable reflectora de IR 9 (y/o 19) se gradúan por oxidación de modo que se encuentren menos oxidadas (comprendiendo que no se encuentren oxidadas en absoluto en algunas formas de realización opcionales) en la superficie de contacto de la capa reflectora de IR (por ejemplo, de Ag). Dicho con otras palabras, las dos capas de contacto de cada una de las caras de la capa de Ag 9 se encuentran progresivamente menos oxidadas a lo largo de sus respectivos espesores a medida que se acercan a la capa de Ag 9. Por consiguiente, en determinadas formas de realización de la presente invención las partes (por ejemplo, partes con un espesor de 5 Å) de las capas 7 y 11 (ó 17 y 21) proximales a la capa 9 (ó 19) se encuentran oxidadas aproximadamente entre el 0 y el 40%, más preferentemente oxidadas aproximadamente entre el 0 y el 20%, y el más preferentemente oxidadas aproximadamente entre el 0 y el 10%. Al mismo tiempo, las partes (por ejemplo, partes con un espesor de 5 Å) de las capas 7 y 11 (ó 17 y 21) más alejadas de la capa 9 (ó 19) se encuentran oxidadas por lo menos aproximadamente un 50%, más preferentemente oxidadas por lo menos aproximadamente un 60%, aún más preferentemente oxidadas por lo menos aproximadamente un 75%, y el más preferentemente oxidadas por lo menos aproximadamente un 85%.

De este modo, las capas de contacto se encuentran progresivamente menos oxidadas a lo largo de sus espesores respectivos a medida que se acercan a la capa reflectora de IR 9, 19. En determinadas formas de realización, ello provoca que las capas de contacto 7 y 11 (ó 17 y 21) resulten conductoras o por lo menos semiconductoras en la

ES 2 312 386 T3

superficie de contacto con la capa reflectora de IR 9 (ó 19), y sustancialmente no conductoras en las otras partes de las capas 7 y 11 (ó 17 y 21) tales como la parte con un espesor de 5 Å más alejada de la capa 9 (ó 19). Por lo tanto, cuando las capas de contacto están constituidas por o comprenden NiCrO_x graduado, el valor x disminuye progresivamente a lo largo de la capa hacia la capa reflectora de IR 9, 19. Dicho valor x puede incluso aproximarse o equivaler a cero en la parte inmediatamente adyacente a la capa reflectora de IR en determinados casos.

Se considera que las partes menos oxidadas de las capas de contacto 7 y 11 (y/o 17 y 21) proximales a la superficie de contacto con capa reflectora de los IR 9 (ó 19) permiten que el recubrimiento 27 resista el tratamiento térmico (HT) y proporcione una buena adherencia a la capa 9, 19. Sin embargo, estas partes menos (o nada) oxidadas de las capas de contacto resultan asimismo menos transparentes a la luz visible que las partes más oxidadas de las capas de contacto. De este modo, con la graduación por oxidación: (a) las partes muy oxidadas de las capas de contacto graduadas 7 y 11 (y/o 17 y 21) resultan más transparentes a la luz visible y permiten que el recubrimiento 27 conserve sus características del factor de transmisión de la luz visible, al mismo tiempo que (b) las partes menos oxidadas de las capas de contacto graduadas soportan mejor la(s) capa(s) reflectora(s) de IR 9, 19 durante el HT y proporcionan una buena adherencia a las mismas, y permiten que el recubrimiento resista las mismas.

La forma de realización de la presente invención de la Figura 3(b) es similar a la de la Figura 3(a), con la excepción de que únicamente una de las capas de contacto que entra en contacto con la capa reflectora de IR se encuentra graduada. En la presente forma de realización particular, la(s) capa(s) de contacto superior(es) 11, 21 se encuentra(n) graduada(s) por oxidación tal como se ha descrito anteriormente, mientras que la inferior no lo está y se encuentra sustancialmente oxidada, u oxidada por lo menos aproximadamente en un 50%. En determinadas formas de realización de la presente invención, las cuatro capas de contacto no cristalinas 7, 11, 17 y 21 se pueden encontrar graduadas por oxidación de dicho modo, mientras que en otras formas de realización únicamente las capas de contacto superiores 11 y 21 se pueden encontrar graduadas. En todavía otras formas de realización de la presente invención adicionales se pueden encontrar graduadas tres de las capas de contacto o, alternativamente, únicamente una de las capas de contacto se puede encontrar graduada por oxidación. A pesar de que el NiCrO_x es un material preferido para las capas de contacto descritas en la presente memoria, los expertos en la materia podrán apreciar que se pueden utilizar en su lugar otros materiales (por ejemplo, comprendiendo pero sin limitarse a los mismos, NiCrO_xN_y , óxido de níquel, óxido de cromo, óxido de una aleación de níquel, etc.), y se pueden graduar por oxidación para permitir un sistema de recubrimiento doble de plata para mantener un factor de transmisión de la luz visible elevado y unas buenas características de baja emisividad calorífica incluso a pesar de la HT.

La Figura 4 ilustra como una capa de contacto graduada por oxidación 7, 17 se puede depositar sobre un sustrato como parte del recubrimiento según una forma de realización de la presente invención utilizando una introducción asimétrica de oxígeno gaseoso en la zona del blanco. El sustrato 1 con una parte del sistema de capas sobre el mismo se desplaza en la dirección D por el dispositivo de recubrimiento por el dispositivo de pulverización catódica. El blanco 51 de la pulverización catódica que se encuentra en el interior de la cubierta protectora 53 puede comprender NiCr o cualquiera de los blancos que comprenden Ni descritos anteriormente cuando la capa de contacto (por ejemplo, la capa 7) está constituida por o comprende NiCrO_x . Se pueden utilizar otros blancos metálicos o de cerámica cuando se utilicen otros materiales como capa(s) de contacto. Cuando el sustrato 1 se desplaza en la dirección D por debajo del blanco 51, se introduce el gas alrededor del blanco sobre las dos caras 57 y 59 del mismo. En una cara 57 del blanco 51 se suministra por lo menos oxígeno gaseoso (por ejemplo O_2) (por ejemplo, un flujo de oxígeno comprendido aproximadamente entre 30 y 60 ml/min a 4,1 kW), y opcionalmente una mezcla de oxígeno y un gas inerte como el argón (Ar), en la zona de recubrimiento que se encuentra por debajo y/o en la proximidad del blanco. Sin embargo, en la otra cara 59 del blanco 51, se introduce una cantidad inferior de oxígeno gaseoso y una cantidad superior de otro gas tal como el Ar en la zona de recubrimiento que se encuentra por debajo y/o en la proximidad del blanco. A título de ejemplo, en la cara 57 del blanco el flujo de gas puede comprender cualquiera de entre: (a) un 100% de oxígeno, (b) una mezcla de oxígeno y argón en una proporción de 70/30, (c) una mezcla de oxígeno y argón en una proporción de 50/50, (d) una mezcla de oxígeno y argón en una proporción de 30/70, o (e) una mezcla de oxígeno, argón y nitrógeno en una proporción de 50/25/25; mientras que en la otra cara 59 del blanco el flujo de gas puede comprender cualquiera de entre: (a) un 100% de argón o de otro gas inerte, (b) una mezcla de argón y nitrógeno en una proporción de 50/50, o (c) una mezcla de argón y oxígeno en una proporción de 90/100. De este modo, el flujo de oxígeno gaseoso en la cara 57 del blanco es superior al de la otra cara 59. Por lo tanto, debido a que el sustrato 1 pasa por debajo del blanco 51, la primera parte de la capa 7 a depositar se encuentra muy oxidada debida a la presencia del oxígeno gaseoso en la cara 57 del blanco, pero la parte posterior de la capa 7 a depositar se encuentra mucho menos oxidada debido a la falta de oxígeno en la cara 59 de salida del blanco. Por lo tanto, en la proximidad del blanco 51, el sustrato pasa en primer lugar por una zona de recubrimiento por pulverización catódica enriquecida con oxígeno gaseoso y a continuación pasa por una zona de recubrimiento por pulverización catódica escasa en oxígeno gaseoso. Una vez se ha depositado la capa 7 de la Figura 4, el sustrato continúa desplazándose de modo que el blanco 60 se puede utilizar para realizar el recubrimiento por pulverización catódica de la capa 9 sobre el sustrato en el que ya se han depositado otras capas.

Las cantidades de oxígeno y/u otro(s) gas(es) se pueden ajustar, por supuesto, a la graduación por oxidación de las capas de contacto de cualquier modo que se pretenda. Cuando se pretende graduar la(s) capa(s) de contacto 11, 21 en la cara superior de la capa reflectora de IR 9, 19, el flujo de gas ilustrado en la Figura 4 y descrito anteriormente se invierte de modo que el flujo que comprende una cantidad superior de oxígeno se encuentra en la cara de salida 59 del blanco y el flujo con una cantidad menor o sin oxígeno se encuentra en la cara de entrada 57 del blanco.

ES 2 312 386 T3

Ejemplos 1 a 3

Los siguientes tres ejemplos de productos recubiertos se han creado de acuerdo con ciertas formas de realización de la presente invención. En cada uno de los tres ejemplos, se realizó la pulverización catódica en el sistema de recubrimiento/capa 27 ilustrado en la Figura 5 sobre un sustrato 1 grande de vidrio flotado transparente de sílice sodicocálcica de 2,1 mm de espesor, y a continuación se cortó en una muestra de por lo menos 3" x 3". Se utilizó un aparato de recubrimiento por pulverización catódica Leybold Terra-G de seis cámaras para realizar la pulverización catódica de los recubrimientos 27 sobre los sustratos 1. En cada cámara se encontraban cinco cátodos, de modo que había un total de 30 blancos en el dispositivo de pulverización catódica. La numeración de los cátodos utiliza el primer dígito para hacer referencia a la cámara de aplicación del recubrimiento y el segundo dígito para hacer referencia a la posición del cátodo en dicha cámara. Por ejemplo, el cátodo n° 32 era el segundo cátodo (segundo dígito) de la tercera (primer dígito) cámara de pulverización catódica. Los cátodos n° C13, C14, C23, C62, C31, C32, C62, C64 y C65 eran cátodos del tipo Twin Mag II; el cátodo n° C42 era un cátodo dual del tipo C-Mag; y los cátodos C44, C51 y C53 eran cátodos planos. Tal como podrán apreciar los expertos en la materia, se puede depositar la primera mitad del recubrimiento 27 en un dispositivo de aplicación del recubrimiento mediante pulverización catódica y a continuación se puede hacer pasar de nuevo por el dispositivo de aplicación del recubrimiento para realizar la pulverización catódica de la segunda mitad del recubrimiento sobre el sustrato. En el dispositivo de aplicación del recubrimiento mediante aplicación catódica, se realizó la pulverización catódica de las capas 7 a 11 y 17 a 21 sobre el sustrato utilizando una pulverización catódica con corriente continua (CC), mientras que se realizó la pulverización catódica de las otras capas sobre el sustrato utilizando un sistema del tipo de corriente alterna (CA) de media frecuencia. A continuación, "*" significa un contenido en Al aproximadamente del 10%. La velocidad de línea en cada ejemplo fue de 2,6 metros por minuto (m/min). La configuración del dispositivo de recubrimiento/procedimiento en los tres ejemplos se ilustra en la Tabla 5. Todos los flujos de gas (por ejemplo, oxígeno, argón, nitrógeno) se presentan en unidades de ml/minuto. En los ejemplos que se encuentran a continuación, a pesar de que no se ilustra en las tablas, el flujo de oxígeno se desactivó en las caras de los blancos de NiCr descritos anteriormente a fin de realizar la graduación por oxidación de las capas de contacto 11 y 21 tal como se ilustra en la Figura 3(b) (es decir, únicamente se realizó la graduación por oxidación de las dos capas de contacto 11 y 21 por encima de las capas de plata respectivas en dichos ejemplos). Los voltios se refieren a los voltios catódicos y los amperios (A) se refieren a los amperios catódicos. "Tr" representa ajuste; y consola de ajuste (Tr), ajuste (Tr) medio y bomba de ajuste (Tr) se determinan todos ellos en ml/min. La presión se determina en mbar x 10⁻³. El gas de ajuste se refiere a los flujos de gas ajustados individualmente a lo largo de la longitud del cátodo para realizar correcciones en relación con la uniformidad del espesor de la capa. Los blancos de NiCr presentaban una proporción aproximadamente de 80/20 NiCr. El procedimiento de cada ejemplo se divide en tres tablas separadas (es decir, parte n° 1 a 3) debido a que se presenta tanta información; únicamente los datos del cátodo y el blanco se indican en las tres tablas de cada ejemplo para facilitar la consulta. Ambas capas de nitruro de silicio 5 y 15 se enriquecieron en Si a lo largo de su(s) espesor(es) completo(s); tal como se puede observar gracias al hecho de que se utilizó mucho más gas inerte argón (Ar) que nitrógeno gaseoso en la pulverización catódica de dichas capas de nitruro de silicio.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 312 386 T3

TABLA 5

Configuración del dispositivo de recubrimiento/procedimientos de los ejemplos 1 a 3

5

EJEMPLO 1

Ejemplo nº 1 (Parte nº 1)

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Cátodo	Blanco	Voltios (V)	Potencia (kW)	Flujo de Ar (ml/min)	Flujo de O ₂ (ml/min)	Flujo de N ₂
nº13	Ti	743	73	200	25	80
nº14	Ti	703	64	200	35	50
nº23	Ti	738	63,5	200	35	50
nº42	Si*	456	29,7	225	0	165
nº44	NiCr	370	4,3	150	38	0
nº51	Ag	432	3,2	100	0	0
nº53	NiCr	386	4,1	150	48	0
nº62	Sn	431	18,3	200	240	100
nº31	Sn	477	24,2	200	290	100
nº32	Sn	428	24,5	200	300	100
nº42	Si*	453	30,2	225	0	165
nº44	NiCr	360	4,2	150	38	0
nº51	Ag	430	3,2	100	0	0
nº53	NiCr	380	4,1	150	48	0
nº62	Sn	442	18,4	200	240	100
nº64	Si*	554	40,6	200	0	200
nº65	Si*	545	40,3	250	0	200

Ejemplo nº 1 (Parte nº 2, continuación de la parte nº 1 anterior

55

[cátodo/blanco en común])

60

65

Cátodo	Blanco	Amperios (A)	Voltaje del depósito (V)	Frecuencia (kHz)	Gas de ajuste (ml/min)
nº13	Ti	128	364	26,7	O ₂
nº14	Ti	125	346	26,7	O ₂

ES 2 312 386 T3

	nº23	Ti	110	344	26,5	O ₂
	nº42	Si*	s/r	230	26,18	N ₂
5	nº44	NiCr	11,4	0	0	Ar
	nº51	Ag	7,4	0	0	Ar
10	nº53	NiCr	10,7	0	0	Ar
	nº62	Sn	45	203	25,03	O ₂
15	nº31	Sn	61	224	25,6	O ₂
	nº32	Sn	60	225	25,64	O ₂
	nº42	Si*	s/r	230	26,18	N ₂
20	nº44	NiCr	11,6	0	0	Ar
	nº51	Ag	7,4	0	0	Ar
25	nº53	NiCr	10,5	0	0	Ar
	nº62	Sn	42	208	25,1	O ₂
	nº64	Si*	93,5	264	26,4	N ₂
30	nº65	Si*	93,5	273	26,2	N ₂

Ejemplo nº 1 (Parte nº 3, continuación de las partes nº 1 y 2 anteriores

[cátodo/blanco en común]

	Cátodo Blanco	Consola	Ajuste medio	Bomba de ajuste	Presión	Lambda	Lambda activa
45	nº13	Ti	7,5	15	7,5	2,79E ⁻⁰³	252 Verdadero
50	nº14	Ti	12,5	25	12,5	3,03E ⁻⁰³	252 Verdadero
	nº23	Ti	7,5	35	7,5	4,83E ⁻⁰³	252 Verdadero
55	nº42	Si*	50	5	45	2,18E ⁻⁰³	0 Falso
	nº44	NiCr	15	70	15	2,26E ⁻⁰³	0 Falso
	nº51	Ag	15	70	15	1,37E ⁻⁰³	0 Falso
60	nº53	NiCr	15	70	15	2,16E ⁻⁰³	0 Falso
	nº62	Sn	15	70	15	2,12E ⁻⁰³	220 Verdadero
65	nº31	Sn	15	70	15	2,97E ⁻⁰³	220 Verdadero
	nº32	Sn	15	70	15	3,19E ⁻⁰³	220 Verdadero

ES 2 312 386 T3

5	n°42	Si*	50	5	45	2,52E ⁻⁰³	0	Falso
	n°44	NiCr	15	70	15	2,30E ⁻⁰³	0	Falso
	n°51	Ag	15	70	15	1,44E ⁻⁰³	0	Falso
	n°53	NiCr	15	70	15	2,38E ⁻⁰³	0	Falso
10	n°62	Sn	15	70	15	2,24E ⁻⁰³	220	Verdadero
	n°64	Si*	20	60	20	2,88E ⁻⁰³	0	Falso
15	n°65	Si*	20	60	20	3,61E ⁻⁰³	0	Falso

20 **Ejemplo n° 2 (Parte n° 1)**

25	Cátodo Blanco		Voltios (V)	Potencia	Flujo de Ar	Flujo de O ₂	Flujo de N ₂
				(kW)	(ml/min)	(ml/min)	
30	n°13	Ti	729	74,6	200	25	80
	n°14	Ti	703	66	200	35	50
	n°23	Ti	738	63,5	200	35	50
35	n°42	Si*	451	29,7	225	0	165
	n°44	NiCr	371,5	4,3	150	38	0
40	n°51	Ag	434	3,2	100	0	0
	n°53	NiCr	390	4,1	150	48	0
	n°62	Sn	427	18,4	200	240	100
45	n°31	Sn	476	24,6	200	290	100
	n°32	Sn	427	25,3	200	300	100
50	n°42	Si*	458	29,3	225	0	165
	n°44	NiCr	368	4,3	150	38	0
	n°51	Ag	431	3,2	100	0	0
55	n°53	NiCr	386	4,1	150	48	0
	n°62	Sn	436	18,4	200	240	100
60	n°64	Si*	552	40,6	200	0	200
	n°65	Si*	548	40,6	250	0	200

65

Ejemplo n° 2 (Parte n° 2, continuación de la parte n° 1 anterior**[cátodo/blanco en común])**

	Cátodo	Blanco	Amperios (A)	Voltaje del depósito (V)	Frecuencia (kHz)	Gas de ajuste (ml/min)
5						
10	n°13	Ti	146	364	26,7	O ₂
15	n°14	Ti	125	346	26,7	O ₂
	n°23	Ti	110	344	26,5	O ₂
20	n°42	Si*	s/r	230	26,18	N ₂
	n°44	NiCr	11,4	0	0	Ar
	n°51	Ag	7,3	0	0	Ar
25	n°53	NiCr	10,3	0	0	Ar
	n°62	Sn	45,5	203	25,03	O ₂
30	n°31	Sn	62	225	25,6	O ₂
	n°32	Sn	61	226	25,64	O ₂
	n°42	Si*	s/r	230	26,18	N ₂
35	n°44	NiCr	11,6	0	0	Ar
	n°51	Ag	7,4	0	0	Ar
40	n°53	NiCr	10,5	0	0	Ar
	n°62	Sn	44	206	25,1	O ₂
45	n°64	Si*	93,5	264	26,4	N ₂
	n°65	Si*	93,5	273	26,2	N ₂

Ejemplo n° 2 (Parte n° 3, continuación de las partes n° 1 y 2 anteriores**[cátodo/blanco en común])**

	Cátodo	Blanco	Consola de ajuste	Ajuste medio	Bomba de ajuste	Presión	Lambda	Lambda activa
55								
60	n°13	Ti	7,5	15	7,5	2,79E ⁻⁰³	252	Verdadero
65	n°14	Ti	12,5	25	12,5	3,03E ⁻⁰³	252	Verdadero

ES 2 312 386 T3

	nº23	Ti	7,5	35	7,5	4,83E ⁻⁰³	252	Verdadero
5	nº42	Si*	50	5	45	2,13E ⁻⁰³	0	Falso
	nº44	NiCr	15	70	15	2,26E ⁻⁰³	0	Falso
	nº51	Ag	15	70	15	1,35E ⁻⁰³	0	Falso
10	nº53	NiCr	15	70	15	2,14E ⁻⁰³	0	Falso
	nº62	Sn	15	70	15	2,13E ⁻⁰³	220	Verdadero
15	nº31	Sn	15	70	15	3,22E ⁻⁰³	220	Verdadero
	nº32	Sn	15	70	15	3,25E ⁻⁰³	220	Verdadero
20	nº42	Si*	50	5	45	2,21E ⁻⁰³	0	Falso
	nº44	NiCr	15	70	15	2,26E ⁻⁰³	0	Falso
	nº51	Ag	15	70	15	1,39E ⁻⁰³	0	Falso
25	nº53	NiCr	15	70	15	2,18E ⁻⁰³	0	Falso
	nº62	Sn	15	70	15	2,15E ⁻⁰³	220	Verdadero
30	nº64	Si*	20	60	20	2,75E ⁻⁰³	0	Falso
	nº65	Si*	20	60	20	3,35E ⁻⁰³	0	Falso

EJEMPLO 3

Ejemplo nº 3 (Parte nº 1)

	Cátodo	Blanco	Voltios (V)	Potencia (kW)	Flujo de Ar (ml/min)	Flujo de O ₂ (ml/min)	Flujo de N ₂ (ml/min)
45	nº13	Ti	743	73	200	25	80
50	nº14	Ti	703	64	200	35	50
	nº23	Ti	738	63,5	200	35	50
55	nº42	Si*	456	29,7	225	0	165
	nº44	NiCr	370	4,3	150	38	0
	nº51	Ag	432	3,2	100	0	0
60	nº53	NiCr	386	4,1	150	48	0
	nº62	Sn	431	18,3	200	240	100
65	nº31	Sn	481	25,2	200	290	100
	nº32	Sn	439	25,9	200	300	100

ES 2 312 386 T3

5	n°42	Si*	449	30,4	225	0	165
	n°44	NiCr	364	4,2	150	38	0
	n°51	Ag	427	3,2	100	0	0
	n°53	NiCr	383	4,0	150	48	0
10	n°62	Sn	452	19,5	200	240	100
	n°64	Si*	553	40,6	200	0	200
15	n°65	Si*	545	40,3	250	0	200

20 **Ejemplo n° 3 (Parte n° 2, continuación de la parte n° 1 anterior**

[cátodo/blanco en común]

25	Cátodo	Blanco	Amperios (A)	Voltaje del depósito (V)	Frecuencia (kHz)	Gas de ajuste (ml/min)
30	n°13	Ti	128	364	26,7	O ₂
	n°14	Ti	125	346	26,7	O ₂
35	n°23	Ti	110	344	26,5	O ₂
	n°42	Si*	s/r	230	26,18	N ₂
40	n°44	NiCr	11,4	0	0	Ar
	n°51	Ag	7,4	0	0	Ar
	n°53	NiCr	10,7	0	0	Ar
45	n°62	Sn	45	203	25,03	O ₂
	n°31	Sn	62	226	25,6	O ₂
50	n°32	Sn	62	229	25,64	O ₂
	n°42	Si*	s/r	230	26,18	N ₂
	n°44	NiCr	11,4	0	0	Ar
55	n°51	Ag	7,5	0	0	Ar
	n°53	NiCr	10,5	0	0	Ar
60	n°62	Sn	45,4	212	25,1	O ₂
	n°64	Si*	94	264	26,4	N ₂
65	n°65	Si*	93,5	273	26,2	N ₂

Ejemplo nº 3 (Parte nº 3, continuación de las partes nº 1 y 2 anteriores
[cátodo/blanco en común]

5

	Cátodo	Blanco	Consola ajuste	Ajuste medio	Bomba de ajuste	Presión	Lambda	Lambda activa
10	nº13	Ti	7,5	15	7,5	2,79E ⁻⁰³	252	Verdadero
15	nº14	Ti	12,5	25	12,5	3,03E ⁻⁰³	252	Verdadero
	nº23	Ti	7,5	35	7,5	4,83E ⁻⁰³	252	Verdadero
20	nº42	Si*	50	5	45	2,18E ⁻⁰³	0	Falso
	nº44	NiCr	15	70	15	2,26E ⁻⁰³	0	Falso
	nº51	Ag	15	70	15	1,37E ⁻⁰³	0	Falso
25	nº53	NiCr	15	70	15	2,16E ⁻⁰³	0	Falso
	nº62	Sn	15	70	15	2,12E ⁻⁰³	220	Verdadero
30	nº31	Sn	15	70	15	3,01E ⁻⁰³	220	Verdadero
	nº32	Sn	15	70	15	3,24E ⁻⁰³	220	Verdadero
	nº42	Si*	50	5	45	2,58E ⁻⁰³	0	Falso
35	nº44	NiCr	15	70	15	2,27E ⁻⁰³	0	Falso
	nº51	Ag	15	70	15	1,41E ⁻⁰³	0	Falso
40	nº53	NiCr	15	70	15	2,37E ⁻⁰³	0	Falso
	nº62	Sn	15	70	15	2,26E ⁻⁰³	220	Verdadero
45	nº64	Si*	20	60	20	2,90E ⁻⁰³	0	Falso
	nº65	Si*	20	60	20	3,69E ⁻⁰³	0	Falso
50	nº44	NiCr	15	70	15	2,26E ⁻⁰³	0	Falso
	nº51	Ag	15	70	15	1,37E ⁻⁰³	0	Falso
55	nº53	NiCr	15	70	15	2,16E ⁻⁰³	0	Falso
	nº62	Sn	15	70	15	2,12E ⁻⁰³	220	Verdadero
	nº31	Sn	15	70	15	3,01E ⁻⁰³	220	Verdadero
60	nº32	Sn	15	70	15	3,24E ⁻⁰³	220	Verdadero
	nº42	Si*	50	5	45	2,58E ⁻⁰³	0	Falso
65	nº44	NiCr	15	70	15	2,27E ⁻⁰³	0	Falso

ES 2 312 386 T3

	n°51	Ag	15	70	15	1,41E ⁻⁰³	0	Falso
	n°53	NiCr	15	70	15	2,37E ⁻⁰³	0	Falso
5	n°62	Sn	15	70	15	2,26E ⁻⁰³	220	Verdadero
	n°64	Si*	20	60	20	2,90E ⁻⁰³	0	Falso
10	n°65	Si*	20	60	20	3,69E ⁻⁰³	0	Falso

15 Tras realizar la pulverización catódica de los recubrimientos 27 de los ejemplos 1 a 3 sobre los sustratos respectivos 1 según se ha expuesto anteriormente, se analizaron/determinaron tal como se indica en la Tabla 6 (es decir, en un estado monolítico). El tratamiento térmico se realizó disponiendo los productos recubiertos en un horno a una temperatura de aproximadamente 625 grados durante cinco (5) minutos.

20 TABLA 6

Monolítico antes/después del tratamiento térmico (HT)

25	Característica	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
	T _{vis.} III. A, 2° (antes del HT):	>=70%	>=70%	>=70%
	T _{vis.} III. A, 2° (después del HT):	>=78%	>=78%	>=78%
30	R _s (ohmios/cuad.) (antes del HT):	4,43	4,37	4,27
	R _s (ohmios/cuad.) (después del			
35	HT):	3,46	3,33	3,44
	E _n (antes del HT):	<=0,06	<=0,06	<=0,06
40	E _n (después del HT):	<=0,05	<=0,05	<=0,05
	Turbidez (después del HT):	0,15	0,28	0,22

45 A continuación, los productos monolíticos recubiertos sometidos a tratamiento térmico de los ejemplos 1 a 3 se laminaron cada uno de ellos con otro correspondiente sustrato 1 de vidrio flotado transparente de sílice sodicocálcica de 2,1 mm de espesor de 3 pulgadas x 3 pulgadas, con una capa de PVB (aproximadamente de 0,8 mm de espesor) disponiéndose entre los sustratos de un modo conocido, y el recubrimiento 27 dispuesto sobre la superficie n° 2 tal como se ilustra en la Figura 2. Los productos laminados recubiertos resultantes (véase Figura 2) se analizaron/determinaron y se determinaron las características siguientes, que se muestran en la Tabla 7. En la tabla 7 la cara del cristal (G) es la misma que la del exterior del vehículo de la Figura 2 mientras que la cara de la película (F) es la misma que la del interior del vehículo de la Figura 2.

ES 2 312 386 T3

TABLA 7

Color de los ejemplos 1 a 3 en la forma laminada posterior al HT (es decir, como en la Figura 2)

5	Valor/Determinación	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
	III. C. 2°			
10	% de transmisión (TY o T_{vis}):	75,37	75,32	74,68
	a^*_T :	-2,92	-3,17	-2,25
15	b^*_T :	3,87	4,39	4,07
	reflectancia tal como se observa desde la cara del cristal (G): $R_G Y$ (%):	7,93	8,02	8,22
20	a^*_G :	0,53	0,93	0,29
	b^*_G :	-5,23	-7,10	-5,64
25	reflectancia tal como se observa desde la cara de la película/recubrimiento (F): $R_F Y$ (%):	7,83	7,85	8,11
	a^*_F :	-1,59	-1,23	-1,68
30	b^*_F :	-2,75	-3,74	-2,73
	III. D65, 2°			
35	% de transmisión (TY o T_{vis}):	75,69	75,34	74,71
	a^*_T :	-2,81	-3,05	-2,16
40	b^*_T :	3,85	4,35	4,07
	reflectancia tal como se observa desde la cara del cristal (G): $R_G Y$ (%):	7,93	8,03	8,22
45	a^*_G :	0,26	0,57	-0,01
	b^*_G :	-5,17	-7,03	-5,58
50	reflectancia tal como se observa desde la cara de la película/recubrimiento (F): $R_F Y$ (%):	7,84	7,85	8,12
	a^*_F :	-1,79	-1,48	-1,88
55	b^*_F :	-2,71	-3,69	-2,69
	III. A, 2°			
60				
65				

ES 2 312 386 T3

	% de transmisión (TY o T_{vis}):	75,27	75,23	74,78
5	a^*_T :	-1,95	-2,05	-1,37
	b^*_T :	3,28	3,74	3,68
	III. C, 10°			
10	% de transmisión (TY o T_{vis}):	75,16	75,08	74,91
	a^*_T :	-2,39	-2,59	-2,78
15	b^*_T :	3,93	4,45	4,02
	reflectancia tal como se observa desde la cara del cristal (G): $R_{GY}(\%)$:			
20	a^*_G :	8,01	8,14	8,31
	b^*_G :	0,11	0,28	-0,15
25	b^*_G :	-5,21	-7,03	-5,60
	reflectancia tal como se observa desde la cara de la película/recubrimiento (F): $R_{FY}(\%)$:			
30	a^*_F :	7,87	7,90	8,16
	b^*_F :	-1,54	-1,30	-1,62
35	b^*_F :	-2,79	-3,78	-2,77
	III. D65, 10°			
35	% de transmisión (TY o T_{vis}):	75,19	75,12	74,92
	a^*_T :	-2,29	-2,49	-2,66
40	b^*_T :	3,92	4,45	3,99
	reflectancia tal como se observa desde la cara del cristal (G): $R_{GY}(\%)$:			
45	a^*_G :	8,01	8,14	8,31
	b^*_G :	-0,09	0,01	-0,37
50	b^*_G :	-5,20	-7,02	-5,58
	reflectancia tal como se observa desde la cara de la película/recubrimiento (F): $R_{FY}(\%)$:			
55	a^*_F :	7,88	7,91	8,16
	b^*_F :	-1,69	-1,49	-1,78
60	b^*_F :	-2,77	-3,76	-2,75
	III. A, 10°			
60	% de transmisión (TY o T_{vis}):	75,20	75,15	74,85
	a^*_T :	-1,41	-1,63	-1,75
65	b^*_T :	3,34	3,98	4,02

ES 2 312 386 T3

Además, se descubrió que cada uno de los ejemplos 1 a 3 resultaba químicamente y mecánicamente durable tal como se definen dichos términos posteriormente, tanto antes como después del HT.

Tal como se ha podido observar anteriormente, al depositar cada una de las capas de nitruro de silicio, se utilizó más gas Ar que N gaseoso en el procedimiento de pulverización catódica. En los ejemplos la proporción Ar/N es aproximadamente de 225/165 (ó 1,36) tal como se ha podido observar anteriormente. En las formas de realización preferidas de la presente invención la proporción Ar/N se encuentra comprendida aproximadamente entre 1,15 y 3,0, más preferentemente aproximadamente entre 1,20 y 2,0, y el más preferentemente aproximadamente entre 1,2 y 1,5. Dicha proporción, que utiliza una cantidad superior de un gas inerte (por ejemplo, Ar) que de nitrógeno en la pulverización catódica de las capas de nitruro de silicio, permite que las capas de nitruro de silicio resultantes se encuentren enriquecidas con Si tal como se ha descrito anteriormente.

La Tabla 8 que se encuentra a continuación compara, en el caso de la estructura laminar HT del ejemplo 1, las características de visión con un ángulo de visión (VA) normal en relación con un desplazamiento de 60° en el VA (es decir, el VA de 60° es 60 grados desde el VA normal). Tal como se puede observar, el ejemplo 1 se caracteriza por una estabilidad sustancial del color a lo largo de su amplio intervalo de ángulos de visión, de modo que un observador mirando a la estructura laminar del ejemplo 1 tanto desde el VA normal (es decir, recto de modo que la línea o lugar es perpendicular al plano del producto) como desde el VA de 60° no apreciará mucho cambio en el color, si aprecia alguno. Ello es debido al bajo valor de la reflectancia Δa^* desde la cara del cristal (G) (es decir, Δa^* significa la diferencia entre a^* en el VA normal y el VA desplazado 60°). Nota: el color de los sesenta grados es III. D65, observador estándar a 10 grados.

TABLA 8

Cambio de color con un cambio de 60° en el ángulo de visión (VA) (ejemplo 1)

Característica	Ejemplo 1 (VA Normal)	Ejemplo 1 (desplazamiento de 60° del eje del VA)
T_{vis} :	75,27%	s/r
a^*_T :	-2,2	s/r
b^*_T :	4,2	s/r
T_{solar} :	46,75%	
R_{solar} :	30,15	36,11
$R_g Y$:	7,8%	14,56%
a^*_g :	-0,23	1,6
b^*_g :	-5,59	-1,33
Δa^*_g : (cambio del VA de 60°)	1,83	mismo
ΔL^*_g : (cambio del VA de 60°)	11,4	mismo

Tal como se ha podido observar en la Tabla 8 anterior, la reflectancia Δa^*_g : (cambio del VA de 60°) según determinadas formas de realización de la presente invención preferentemente no es superior a 3,0 y más preferentemente no es superior a 2,0. En la Tabla 8 resultó de 1,83. Además, T_{solar} preferentemente no es superior al 50% en determinadas formas de realización de la presente invención, aún más preferentemente no es superior al 48% y el más preferentemente no es superior a aproximadamente el 47%.

ES 2 312 386 T3

Determinadas formas de realización de la presente invención después del tratamiento térmico y la laminación se caracterizan del siguiente modo con respecto al color especular de la cara del cristal (G):

TABLA 9

Parámetro	VA normal	60 ° de desplazamiento del eje del VA
a*	-2,0 a +2,0	-2,0 a +3,0
b*	-1,0 a -12,0	0 a +9,0

Determinados términos se utilizan frecuentemente en la técnica del recubrimiento de cristales, particularmente cuando se definen las propiedades y las características del tratamiento solar del cristal recubierto. Dichos términos se utilizan en la presente memoria según su significado muy conocido. Por ejemplo, tal como se utiliza en la presente memoria:

La intensidad de la luz con una longitud de onda visible, es decir, la “reflectancia” se define mediante su porcentaje y se presenta como $R_x Y$ o R_x (es decir, el valor Y citado posteriormente en el documento ASTM E-308-85), en la que “X” es tanto “G” por la cara del cristal como “F” por la cara de la película. “Cara del cristal” (por ejemplo, “G”) se refiere a la observación desde la cara del sustrato de cristal opuesta a la que se encuentra el recubrimiento, mientras que “cara de la película” (es decir, “F”) se refiere a la observación desde la cara del sustrato de cristal en la que se encuentra el recubrimiento.

Las características del color se determinan y se presentan en la presente memoria utilizando la escala y las coordenadas a^* , b^* del sistema CIE LAB 1976 (es decir, el diagrama $a^* b^*$ del sistema CIE LAB, III. CIE-C observador a 2 grados), en las que:

L^* representa las unidades de claridad (CIE 1976)

a^* representa las unidades de rojo-verde (CIE 1976)

b^* representa las unidades de amarillo-azul (CIE 1976)

Se pueden utilizar otras coordenadas similares de un modo equivalente tal como el subíndice “h” que significa la utilización convencional del procedimiento de Hunter (o unidades) III. C, observador a 10°, o las coordenadas $u^* v^*$ del sistema CIE LUV. Dichas escalas se definen en la presente memoria según ASTM 0-2244-93 “Standard Test Method for Calculation of Color Differences From Instrumentally Measured Color Coordinates” 9/15/93 complementado por el documento ASTM E-308-95, Anuario de las Normativas ASTM, Vol. 06.01 “Standard Method for Computing the Colors of Objects by 10 Using the CIE System” y/o tal como se describe en el IES Lighting Handbook 1981, volumen de referencia.

Los términos “emisividad” (o emitancia) y “factor de transmisión” resultan muy conocidos en la técnica y se utilizan en la presente memoria según su significado muy conocido. De este modo, por ejemplo, el término “factor de transmisión” en la presente memoria significa transmitancia solar, que comprende la transmitancia de la luz visible (T_Y o T_{vis}), la transmitancia de la energía infrarroja (T_{IR}) y la transmitancia de la luz ultravioleta (T_{UV}). Se puede caracterizar la transmitancia de la energía solar total (T_S o T_{solar}) como la media ponderada de dichos otros valores. En relación con dichas transmitancias, el factor de transmisión de la luz visible se puede caracterizar para usos arquitectónicos mediante la técnica de iluminación estándar C, 2 grados, mientras que el factor de transmisión de la luz visible se puede caracterizar para los usos relacionados con los vehículos mediante la técnica de iluminación estándar III. A, 2 grados (para dichas técnicas, véase por ejemplo el documento ASTM E-308-95, incorporado a la presente memoria a modo de referencia). Para la emisividad se utiliza un intervalo de infrarrojos particular (es decir, 2.500 a 40.000 nm). En la solicitud provisional mencionada anteriormente, cuyas prioridades se reivindican en la presente memoria, se pueden encontrar diversas normas de cálculo/medida para algunos y/o todos los parámetros anteriores.

El término R_{solar} se refiere a la reflectancia de la energía solar total (en la presente memoria, de la cara del cristal) y es una media ponderada de la reflectancia de los IR, la reflectancia de la luz visible y la reflectancia de la luz UV. Dicho término se puede calcular según los documentos conocidos DIN 410 e ISO 13837 (12/98) tabla 1, pág. 22 para aplicaciones de automoción, y la normativa conocida ASHRAE 142 para aplicaciones arquitectónicas, incorporados ambos en la presente memoria a modo de referencia.

El término “turbidez” se define del siguiente modo. La luz diseminada en varias direcciones provoca una pérdida del contraste. El término “turbidez” se define en la presente memoria según el documento ASTM D 1003 que define la turbidez como el porcentaje de luz que al atravesar se desvía del rayo de incidencia un valor superior a 2,5 grados en promedio. La “turbidez” en la presente memoria se puede determinar mediante el medidor de visibilidad Byk

ES 2 312 386 T3

Gardner (todos los valores de turbidez en la presente memoria se determinan mediante dicho medidor de visibilidad y no presentan unidades).

5 La “emisividad” (o emitancia) (E) es una medida o característica tanto de la absorción como de la reflectancia de la luz a unas longitudes de onda determinadas. Habitualmente se representa mediante la fórmula:

$$E = 1 - \text{reflectancia}_{\text{película}}$$

10 Para usos arquitectónicos, los valores de emisividad resultan bastante importantes en la denominada “zona media”, a veces denominada “zona lejana” del espectro infrarrojo, es decir, aproximadamente 2.500 a 40.000 nm, por ejemplo, tal como se especifica en el programa Window 4.1 LBL-35298 (1994) de los Laboratorios Lawrence Berkeley, tal como se hace referencia posteriormente. El término “emisividad” tal como se utiliza en la presente memoria, se utiliza, por lo tanto, para hacer referencia a los valores de emisividad medidos en dicha zona infrarroja tal como especifica la
15 normativa ASTM E 1585-93 titulada “Standard Test Method for Measuring and Calculating Emittance of Architectural Flat Glass Products Using Radiometric Measurements”. Dicha normativa y sus disposiciones se incorporan en la presente memoria a modo de referencia. En dicha normativa, la emisividad se presenta como la emisividad hemisférica (E_h) y la emisividad normal (E_n).

20 La acumulación real de datos para realizar la medición de dichos valores de emisividad es convencional y se puede realizar utilizando, por ejemplo, un espectrómetro Beckman modelo 4260 con un accesorio “VW” (Beckman Scientific Inst. Corp.). Dicho espectrómetro determina la reflectancia en relación con la longitud de onda y, a partir de ello, se calcula la emisividad utilizando dicha normativa ASTM Standard 1585-93.

25 Otro término utilizado en la presente memoria es “resistencia laminar”. La resistencia laminar (R_s) es un término muy conocido en la técnica y se utiliza en la presente memoria según su significado muy conocido. Se presenta en la presente memoria en ohmios por unidades cuadradas. Hablando de un modo general, dicho término se refiere a la resistencia en ohmios para cualquier cuadrado de un sistema de capas dispuesto sobre un sustrato de vidrio para la corriente eléctrica que atraviesa dicho sistema de capas. La resistencia laminar constituye un indicador de la eficacia
30 de la capa o sistema de capas en la reflexión de la energía infrarroja y, de este modo, se utiliza habitualmente junto con la emisividad como una medida de dicha característica. La “resistencia laminar” se puede determinar adecuadamente, por ejemplo, utilizando un ohmímetro con una sonda de cuatro puntos, tal como una sonda de resistividad desechable de 4 puntos con un cabezal de Magnetron Instruments Corp., modelo M-800 producido por Signatone Corp. en Santa Clara, California.

35 Las expresiones “durabilidad química” o “químicamente duradero” se utilizan en la presente memoria como sinónimos del término de la técnica “químicamente resistente” o “estabilidad química”. La durabilidad química se determina al poner en ebullición una muestra de 2” x 5” de un sustrato de cristal recubierto aproximadamente en 500 cc de HCl al 5% durante 5 minutos (es decir, aproximadamente a 220°F). En la presente memoria se considera que
40 la muestra pasa dicha prueba (y por lo tanto el sistema de capas es “químicamente resistente” o se considera que es “químicamente duradero” o que presenta “durabilidad química”) si permanece por lo menos la mitad del sistema de capas de la muestra tras 5 minutos.

45 La expresión “durabilidad mecánica” se utiliza en la presente memoria tal como se define mediante el siguiente ensayo. El ensayo utiliza una máquina de pruebas de abrasión de Pacific Scientific (o equivalente) en el que se pasa cíclicamente sobre el sistema de capas un cepillo con cerdas de nilón de 2” x 4” x 1” (por ejemplo, tal como lo realiza Wright Bernet de Franklin Park, Illinois, modelo 1280 Hand & Nail Brush) en 500 ciclos utilizando 150 g de peso, aplicado a una muestra de 6” x 17”. En dicho ensayo, si no aparecen rayas sustanciales apreciables cuando se observa a simple vista bajo la luz visible, se considera que pasa la prueba y se dice que el producto es “mecánicamente duradero”
50 o que presenta “durabilidad mecánica”.

Las expresiones “tratamiento térmico” o “termotratamiento” tal como se utilizan en la presente memoria significan calentar el producto hasta una temperatura suficiente para permitir el templado térmico, la flexión o el refuerzo térmico del producto que comprende el cristal. Dicha definición comprende, por ejemplo, calentar el producto recubierto hasta una temperatura por lo menos aproximadamente de 1.100°F (por ejemplo, hasta una temperatura desde
55 aproximadamente 550°C hasta 900°C) durante un período suficiente para permitir el templado.

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un producto recubierto incluyendo un recubrimiento soportado sobre un sustrato de cristal, el recubrimiento comprendiendo:
- una capa reflectora de infrarrojo (IR) que contacta con y está interpuesta entre primera y segunda capas, dicha segunda capa comprendiendo NiCrO_x ; y
- 10 en el que por lo menos dicha segunda capa comprendiendo NiCrO_x está graduada por oxidación así que una primera parte de dicha segunda capa cerca a dicha capa reflectora de infrarrojo (IR) está menos oxidada que una segunda parte de dicha segunda capa que está más lejos de dicha capa reflectora de infrarrojo (IR).
- 15 2. El producto recubierto según la reivindicación 1, en el que dicha capa reflectora de infrarrojo (IR) comprende plata metálica (Ag).
3. El producto recubierto según la reivindicación 1, en el que dicha primera parte de dicha segunda capa comprendiendo NiCrO_x está oxidada de 0 a 40%, y dicha segunda parte de dicha segunda capa comprendiendo NiCrO_x está oxidada, por lo menos, aproximadamente 50%.
- 20 4. El producto recubierto según la reivindicación 3, en el que dicha primera parte de dicha segunda capa comprendiendo NiCrO_x está oxidada de 0 a 20%.
- 25 5. El producto recubierto según la reivindicación 3, en el que dicha primera parte de dicha segunda capa comprendiendo NiCrO_x está oxidada de 0 a 20% y dicha segunda parte de dicha segunda capa comprendiendo NiCrO_x está oxidada, por lo menos, aproximadamente 60%.
- 30 6. El producto recubierto según la reivindicación 1, en el que dicha segunda capa comprendiendo NiCrO_x se vuelve progresivamente menos oxidada a través de su espesor más allá de dicha capa reflectora de IR.
7. El producto recubierto según la reivindicación 1, en el que dicha primera parte de dicha segunda capa comprendiendo NiCrO_x es conductora o semiconductora y dicha segunda parte de dicha segunda capa comprendiendo NiCrO_x es dieléctrica o no conductora.
- 35 8. El producto recubierto según la reivindicación 1, en el que dicha primera parte de dicha segunda capa comprendiendo NiCrO_x es menos transparente a la luz visible que dicha segunda parte de dicha segunda capa comprendiendo NiCrO_x .
- 40 9. El producto recubierto según la reivindicación 1, en el que ambas de las dichas primera y segunda capas comprenden NiCrO_x y están graduadas por oxidación, así que cada una de dichas primera y segunda capas comprende una primera parte cerca a dicha capa reflectora de infrarrojo (IR) estando menos oxidada que una segunda parte más alejada de dicha capa reflectora de infrarrojo (IR) que dicha primera parte.
- 45 10. El producto recubierto según la reivindicación 1, en el que dicho recubrimiento comprende las siguientes capas a partir del sustrato de cristal hacia el exterior:
- por lo menos una capa dieléctrica;
- dicha primera capa comprendiendo NiCrO_x ;
- 50 dicha capa reflectora de IR;
- dicha segunda capa comprendiendo NiCrO_x ;
- 55 por lo menos una capa dieléctrica adicional;
- una tercera capa comprendiendo NiCrO_x ;
- una segunda capa reflectora de IR;
- 60 una cuarta capa comprendiendo NiCrO_x ; y
- por lo menos una capa dieléctrica adicional.
- 65 11. El producto recubierto según la reivindicación 10, en el que dichas capas reflectoras de IR comprenden plata y en el que dicha por lo menos una capa dieléctrica entre dicho sustrato y dicha primera capa comprendiendo NiCrO_x comprende nitruro de silicio.

ES 2 312 386 T3

12. El producto recubierto según la reivindicación 10, en el que dicho producto recubierto tiene un factor de transmisión visible por lo menos aproximadamente de 70%, un valor R_{solar} por lo menos de 26% y una resistencia laminar (R_s) después del tratamiento térmico que no es superior a 8,0 ohmios/cuad.

5 13. El producto recubierto según la reivindicación 12, en el que dicho producto recubierto tiene un factor de transmisión visible por lo menos aproximadamente de 75%, un valor R_{solar} por lo menos de 28% y una resistencia laminar (R_s) después del tratamiento térmico que no es superior a 6,0 ohmios/cuad.

10 14. El producto recubierto según la reivindicación 1, en el que dicha segunda capa está dispuesta entre dicha capa reflectora de IR y dicho sustrato.

15 15. El producto recubierto según la reivindicación 1, en el que dicha capa reflectora de IR está dispuesta entre dicha segunda capa y dicho sustrato.

16. Un producto recubierto incluyendo un recubrimiento soportado sobre un sustrato, el recubrimiento comprendiendo:

una capa reflectora de infrarrojo (IR) que está interpuesta entre primera y segunda capas, dicha segunda capa comprendiendo un óxido de Ni; y

20 en el que por lo menos dicha segunda capa comprendiendo un óxido de Ni está graduada por oxidación y se vuelve progresivamente más oxidada a través de su espesor más allá de dicha capa reflectora de infrarrojo (IR).

17. El producto recubierto según la reivindicación 16, en el que dicha segunda capa comprende NiCrO_x .

25 18. El producto recubierto según la reivindicación 16, en el que dicha capa reflectora de infrarrojo (IR) comprende plata metálica (Ag).

30 19. El producto recubierto según la reivindicación 16, en el que una primera parte de dicha segunda capa más cercana a dicha capa reflectora de IR está oxidada de 0 a 40% y una segunda parte de dicha segunda capa más alejada de dicha capa reflectora de IR está oxidada, por lo menos, aproximadamente 50%.

35 20. El producto recubierto según la reivindicación 19, en el que dicha primera parte está oxidada de 0 a 20% y dicha segunda parte está oxidada, por lo menos, aproximadamente 60%.

40 21. El producto recubierto según la reivindicación 16, en el que ambas de las dichas primera y segunda capas comprenden NiCrO_x y están graduadas por oxidación, así que cada una de dichas primera y segunda capas comprende una primera parte cerca a dicha capa reflectora de infrarrojo (IR) estando menos oxidada que una segunda parte más alejada de dicha capa reflectora de infrarrojo (IR) que dicha primera parte.

45 22. El producto recubierto según la reivindicación 16, en el que dicho recubrimiento comprende las siguientes capas:

por lo menos una capa dieléctrica;

45 dicha primera capa;

dicha capa reflectora de IR;

50 dicha segunda capa comprendiendo un óxido de Ni;

por lo menos una capa dieléctrica adicional;

una tercera capa comprendiendo un óxido de Ni;

55 una segunda capa reflectora de IR;

una cuarta capa comprendiendo un óxido de Ni; y

por lo menos una capa dieléctrica adicional.

60 23. Un producto recubierto incluyendo un recubrimiento soportado sobre un sustrato, el recubrimiento comprendiendo:

una capa reflectora de infrarrojo (IR) metálica que contacta con y está interpuesta entre primera y segunda capas; y

65 en el que por lo menos dicha segunda capa de contacto está graduada por oxidación y se vuelve progresivamente más oxidada a través de su espesor más allá de dicha capa reflectora de infrarrojo (IR).

ES 2 312 386 T3

24. El producto recubierto según la reivindicación 23, en el que dicho producto recubierto tiene un factor de transmisión visible por lo menos aproximadamente de 70%, un valor R_{solar} por lo menos de 26% y una resistencia laminar (R_s) después del tratamiento térmico que no es superior a 8,0 ohmios/cuad.
- 5 25. El producto recubierto según la reivindicación 24, en el que dicho producto recubierto comprende además una segunda capa reflectora de IR metálica que contacta con y está interpuesta entre tercera y cuarta capas de contacto, por lo menos una de dichas tercera y cuarta capas de contacto está graduada por oxidación para volverse progresivamente más oxidada a través de su espesor más allá de dicha segunda capa reflectora de IR metálica.
- 10 26. El producto recubierto de la reivindicación 25, en el que dichas primera y segunda capas reflectoras de IR comprenden plata (Ag).
- 15 27. El producto recubierto según la reivindicación 23, en el que dicha segunda capa de contacto comprende NiCrO_x , en el que una primera parte de dicha segunda capa de contacto está más cerca a dicha capa reflectora de IR que una segunda parte de dicha segunda capa de contacto, y en el que dicha primera parte está oxidada de 0 a 40%, y dicha segunda parte está oxidada, por lo menos, aproximadamente 50% para ser más transparente a la luz visible que dicha primera parte.
- 20 28. El producto recubierto según la reivindicación 26, en el que dicho recubrimiento comprende las siguientes capas a partir del sustrato de cristal hacia el exterior:
- por lo menos una capa dieléctrica;
 - dicha primera capa de contacto;

25

 - dicha capa reflectora de IR comprendiendo Ag;
 - dicha segunda capa de contacto;
 - por lo menos una capa dieléctrica adicional;

30

 - dicha tercera capa de contacto;
 - dicha segunda capa reflectora de IR comprendiendo Ag;

35

 - dicha cuarta capa de contacto, esta capa estando graduada por oxidación; y
 - por lo menos una capa dieléctrica adicional.
- 40 29. El producto recubierto según la reivindicación 28, en el que dicha por lo menos una capa dieléctrica entre dicho sustrato y dicha primera capa de contacto comprende por lo menos una capa de nitruro de silicio.
- 45 30. El producto recubierto según la reivindicación 28, en el que dicho producto recubierto tiene un factor de transmisión visible por lo menos aproximadamente de 75%, un valor R_{solar} por lo menos de 28% y una resistencia laminar (R_s) después del tratamiento térmico que no es superior a 6,0 ohmios/cuad.
- 50 31. Un procedimiento para fabricar un producto recubierto incluyendo una capa graduada por oxidación, el procedimiento comprendiendo:
- proporcionar un sustrato;

55

 - proporcionar un aparato de pulverización catódica incluyendo por lo menos un blanco;
 - introducir un primer gas cerca de una primera cara del blanco y un segundo gas cerca de una segunda cara del blanco, el primer gas incluyendo más oxígeno que el segundo gas para que se forme una capa graduada por oxidación pasando el sustrato por debajo del blanco, la capa graduada por oxidación estando más oxidada en una parte de la misma que en otra parte de la misma; y
- en el que en el producto recubierto la capa graduada por oxidación contacta con una capa reflectora de IR.
- 60 32. El procedimiento según la reivindicación 31, en el que el blanco comprende Ni y en el que la capa graduada por oxidación se deposita por pulverización catódica directamente sobre la reflectora de IR que comprende Ag, y en el que la una parte de la capa graduada que está más oxidada se encuentra más lejos de la capa reflectora de IR que la otra parte de la capa graduada.
- 65 33. El procedimiento según la reivindicación 31, en el que la capa graduada por oxidación comprende NiCrO_x .

ES 2 312 386 T3

34. Un procedimiento para fabricar un producto recubierto, el procedimiento comprendiendo:

depositar por pulverización catódica por lo menos una capa dieléctrica sobre un sustrato;

5 depositar por pulverización catódica una primera capa de contacto encima de por lo menos una capa dieléctrica;

depositar por pulverización catódica una capa reflectora de infrarrojo (IR) metálica directamente sobre la primera capa de contacto;

10 depositar por pulverización catódica una segunda capa de contacto directamente a la capa reflectora de IR metálica de manera que la segunda capa de contacto esté graduada por oxidación y se vuelva progresivamente más oxidada a través de su espesor más allá de la capa reflectora de IR.

15 35. El procedimiento según la reivindicación 34, en el que la por lo menos una capa dieléctrica comprende por lo menos una capa de nitruro de silicio.

36. El procedimiento según la reivindicación 35, en el que la por lo menos una capa dieléctrica además comprende una capa de dióxido de titanio.

20 37. El procedimiento según la reivindicación 34, en el que la segunda capa de contacto comprende un óxido de Ni.

38. El procedimiento según la reivindicación 37, en el que la segunda capa de contacto comprende NiCrO_x .

25

30

35

40

45

50

55

60

65

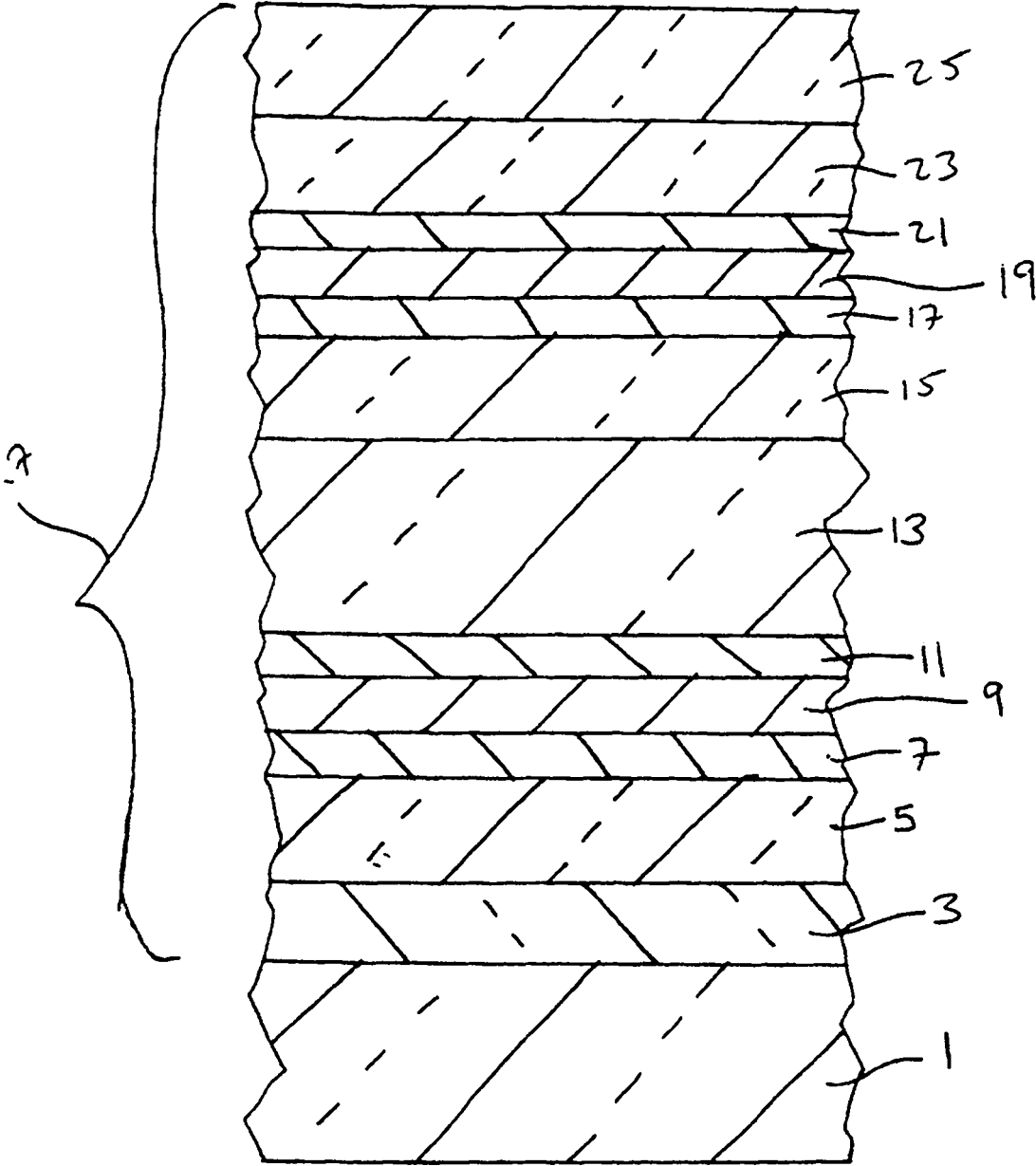


Figura 1

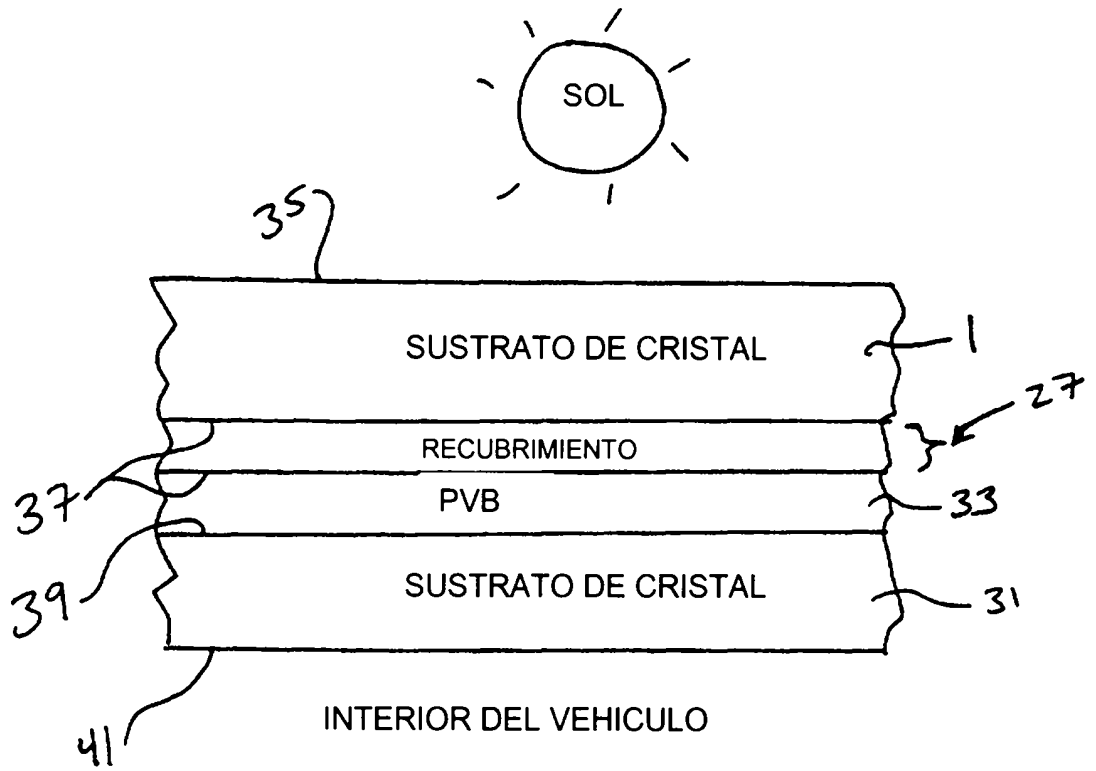


Figura 2

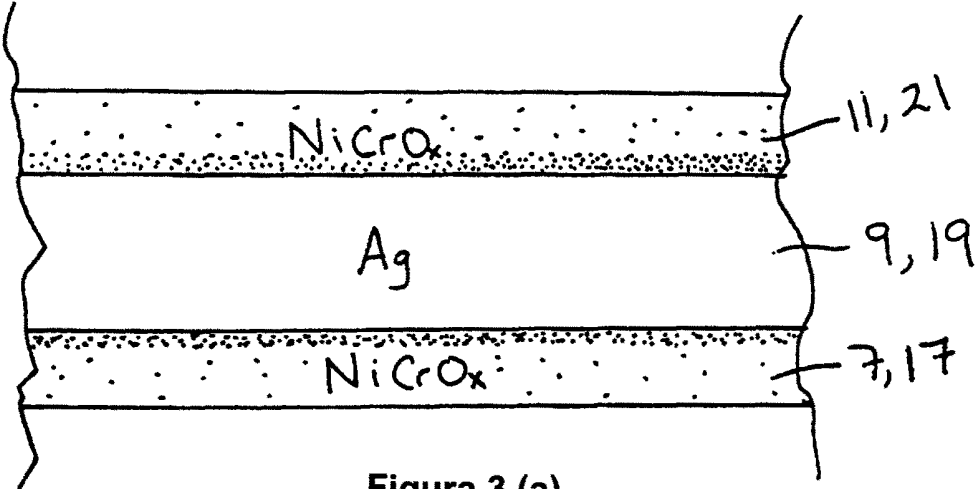


Figura 3 (a)

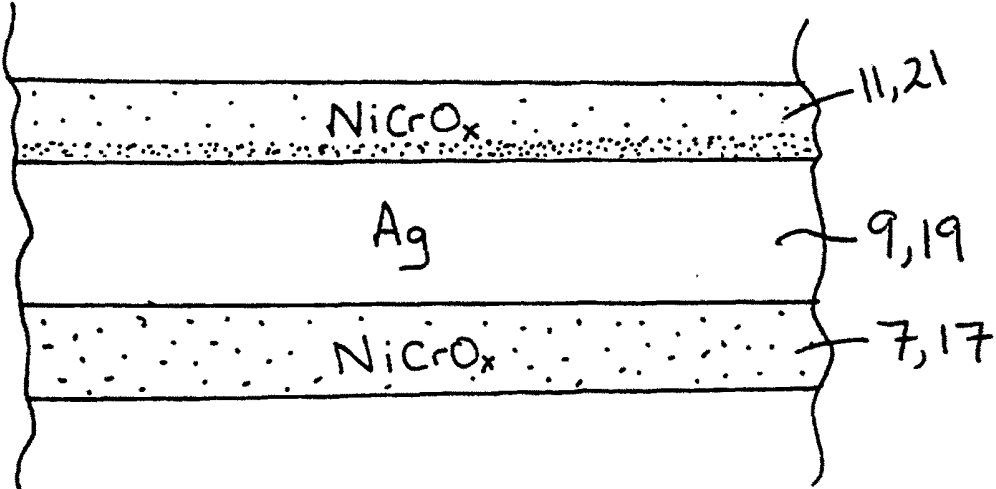


Figura 3 (b)

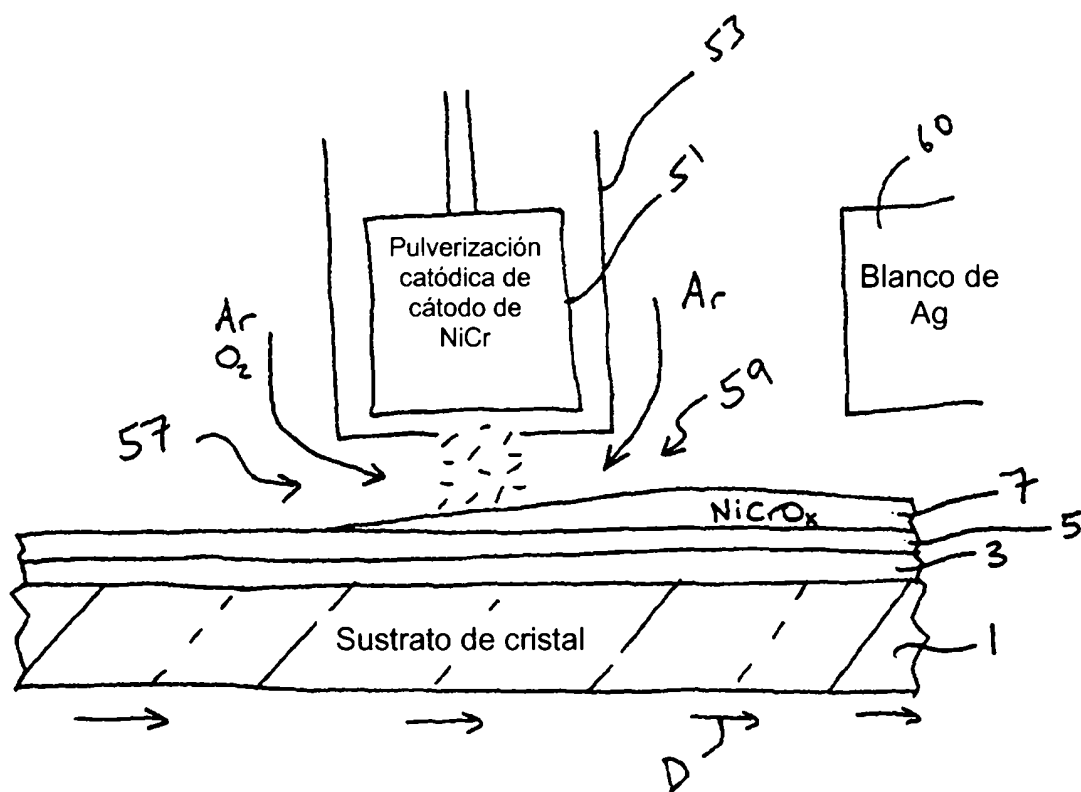


Figura 4

Ejemplos 1 a 3

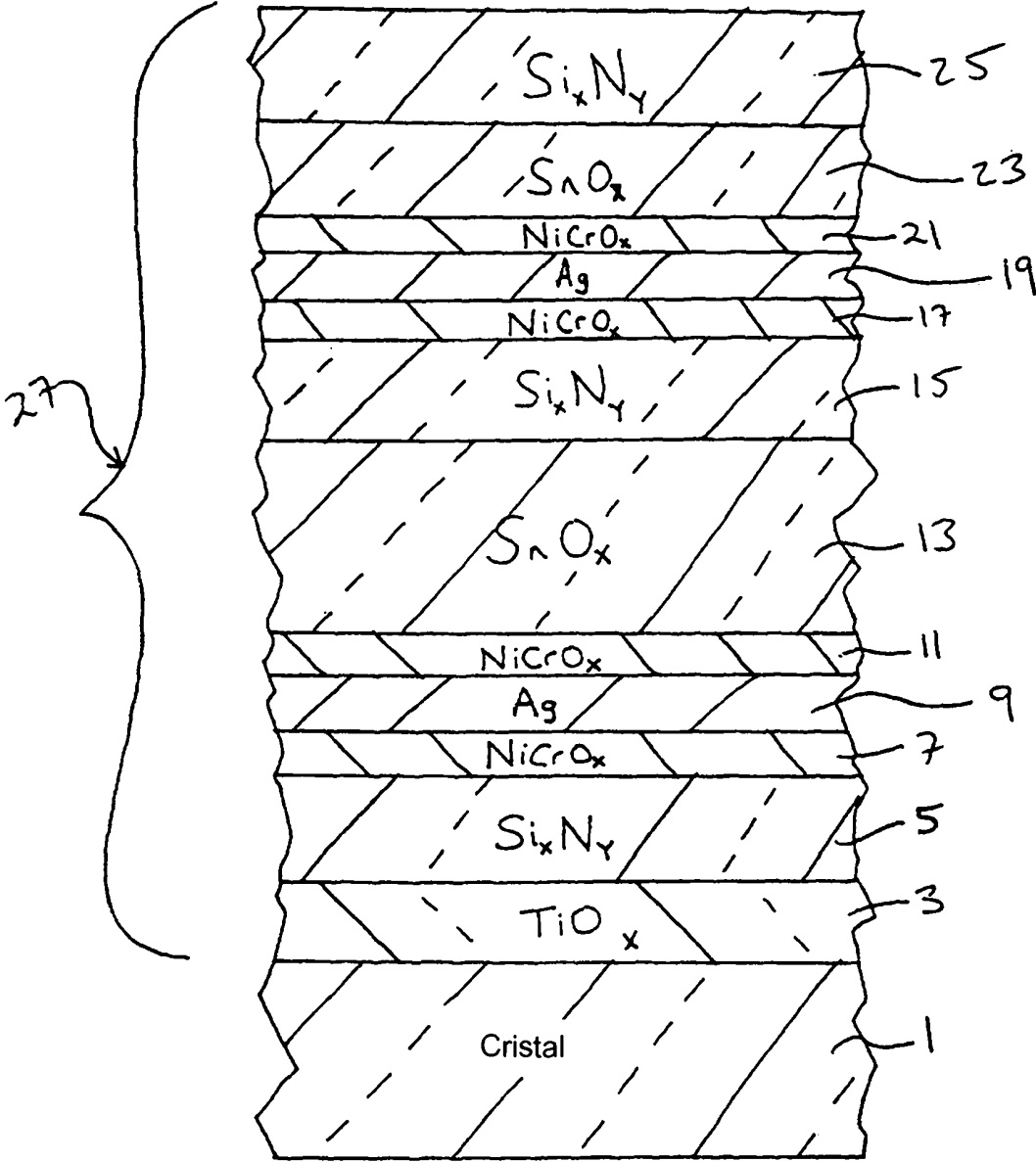


Figura 5

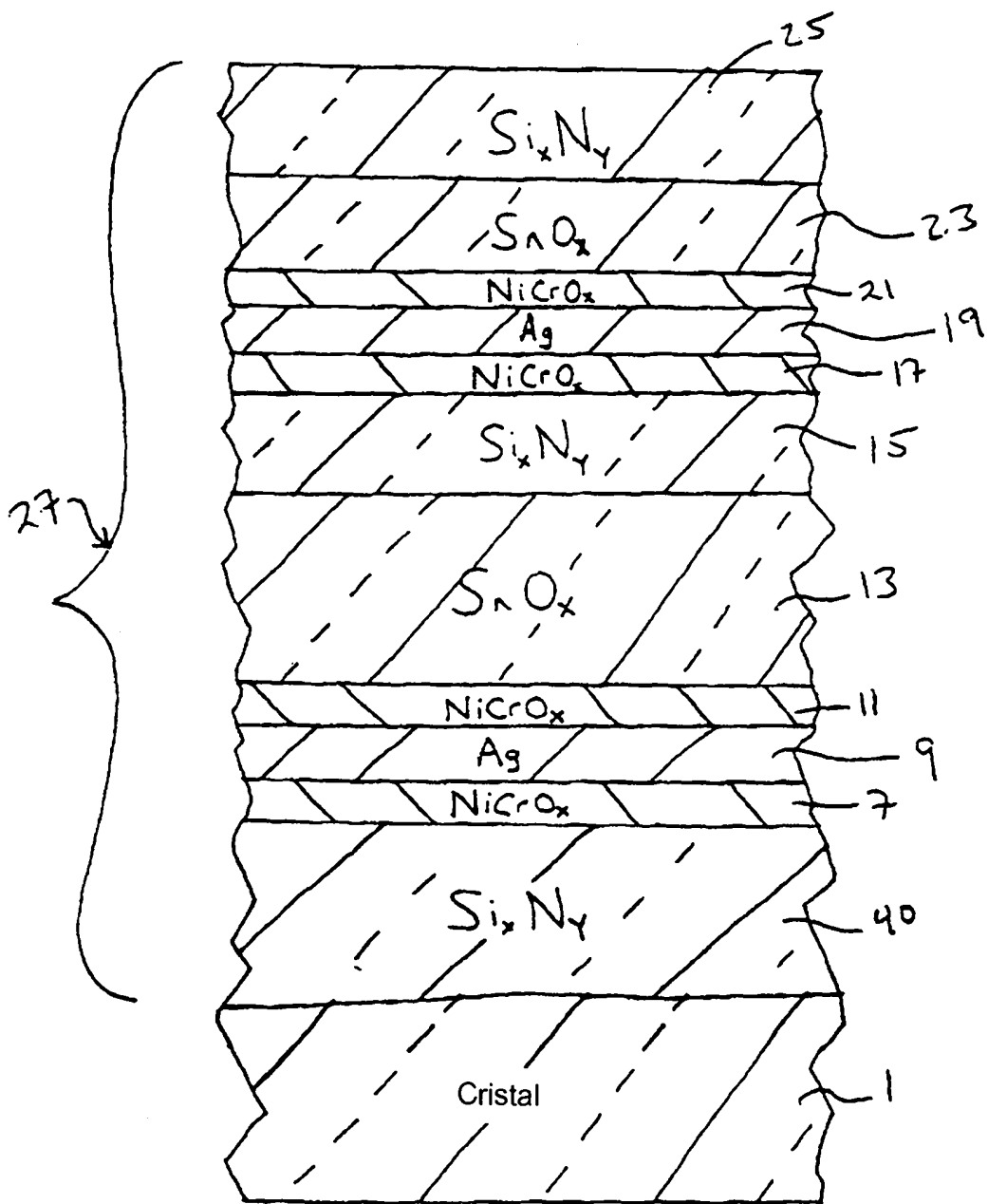


Figura 6