

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 058**

51 Int. Cl.:

C03C 17/36 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

G02B 1/115 (2015.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2012 PCT/GB2012/050837**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2012 WO12143704**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2012 E 12719440 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 2699523**

54 Título: **Panel de vidrio recubierto termotratable**

30 Prioridad:

21.04.2011 GB 201106788

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.04.2021

73 Titular/es:

**PILKINGTON GROUP LIMITED (100.0%)
European Technical Centre, Hall Lane, Lathom,
Nr. Ormskirk
Lancashire L40 5UF, GB**

72 Inventor/es:

**MCSPORRAN, NEIL;
HUGHES, MONICA JOSCELYN y
CLARKE, GREGORY**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 819 058 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

Panel de vidrio recubierto termotratable

5 La invención se refiere a paneles de vidrio recubiertos termotratables con un recubrimiento de baja emisión y/o de control solar. La invención se refiere también a métodos de fabricación de dichos paneles.

10 Los paneles de vidrio tratados térmicamente que se endurecen para impartir propiedades de seguridad y/o se doblan se requieren para un gran número de áreas de aplicación, por ejemplo, para vidriados arquitectónicos o de vehículos de motor. Se sabe que para endurecer y/o doblar térmicamente paneles de vidrio es necesario procesar los paneles de vidrio mediante un tratamiento térmico a temperaturas cercanas o superiores al punto de ablandamiento del vidrio usado, y después endurecerlos mediante enfriamiento rápido o doblarlos con la ayuda de medios de doblado. El intervalo de temperatura relevante para el vidrio de flotación estándar del tipo sílice cal sosa es típicamente alrededor de 580 - 690 °C, manteniéndose los paneles de vidrio en este intervalo de temperatura durante varios minutos antes de iniciar el proceso de endurecimiento y/o doblado real.

15 "Tratamiento térmico", "tratado térmicamente" y "termotratable" en la siguiente descripción y en las reivindicaciones se refiere a procesos térmicos de doblado y/o endurecimiento tales como los mencionados anteriormente y, a otros procesos térmicos durante los cuales un panel de vidrio recubierto alcanza temperaturas en el intervalo de aproximadamente 580 - 690 °C durante un período de varios minutos, por ejemplo, hasta aproximadamente 10 minutos. Un panel de vidrio recubierto puede considerarse termotratable si sobrevive a un tratamiento térmico sin daños significativos, siendo los daños típicos causados por los tratamientos térmicos valores altos de turbidez, poros o manchas.

20 Los inventores de la presente invención descubrieron que el parámetro "turbidez" al que se hace referencia habitualmente al caracterizar la capacidad de tratamiento térmico de los recubrimientos de control solar y/o de baja emisión suele ser insuficiente, ya que no refleja completamente todos los tipos de defectos que pueden surgir durante el recubrimiento, tratamiento térmico, procesamiento y/o manipulación de cristales recubiertos. Descubrieron que varios paneles recubiertos de baja emisión y/o control solar descritos como termotratables no resistieron todas las pruebas que simulaban las influencias ambientales ordinarias durante el almacenamiento, el transporte y el uso de los paneles de vidrio recubiertos antes y después de un tratamiento térmico, y las condiciones mecánicas y químicas que actuaban sobre los paneles de vidrio recubiertos durante las etapas habituales de manipulación y procesamiento, sin daños visibles significativos.

25 La invención se refiere más particularmente a paneles de vidrio recubiertos en donde el recubrimiento comprende al menos una capa antirreflectante inferior, una capa funcional a base de plata, una capa de barrera, y una capa antirreflectante superior. En dichos recubrimientos la capa de barrera sirve para proteger la capa funcional a base de plata contra influencias perjudiciales durante la producción y los tratamientos térmicos subsiguientes. Las capas antirreflectantes sirven para antirreflejar la capa funcional para lograr una alta transmitancia de luz y baja reflectancia. La capa de barrera puede contribuir al efecto antirreflectante de la capa antirreflectante subsiguiente.

30 El documento DE10042194 describe un sistema de capas reflectantes IR con capas de composición que cambia gradualmente. Al menos una capa de metal reflectante IR está presente, tal como Ag, Au o Cu, con una capa dieléctrica inferior a base de Nb₂O₅. No se describen ejemplos específicos, aunque se mencionan pilas potenciales con una capa de barrera de TiO₂ y capas superiores de ZnO/TiO₂. En el documento DE10042194 no hay discusión sobre las propiedades de durabilidad mecánica o la capacidad de tratamiento térmico de las pilas.

35 El documento EP1140721 describe recubrimientos termotratables a base de plata de baja emisión que evitan el uso de capas de imprimación metálica protectoras (barrera) tales como NiCrO_x o TiO_x sobre las capas de plata. Las pilas contienen al menos dos capas a base de plata y utilizan una única capa de barrera de óxido de zinc dopada con aluminio.

40 El documento EP0304234 describe un panel recubierto con una capa a base de plata que se protege de la tinción al proporcionar una capa de barrera que comprende los óxidos de al menos dos metales. Se mencionan disposiciones de capas de TiO₂/ZnO/TiO₂ por encima de la capa de plata. Se dice que las capas de barrera no transmiten la humedad y otros agentes de tinción, son amorfas y libres de límites de grano.

45 El documento EP0593883 describe paneles recubiertos con alta transmitancia de luz y propiedades de reflexión IR. El recubrimiento incluye una doble capa metálica de, por ejemplo, una capa de barrera de titanio depositada en la parte superior de una capa de plata. Una capa dieléctrica triple de, por ejemplo, ZnO/TiO₂/ZnO se deposita en la parte superior de la capa de barrera.

50 El documento US5302449 describe paneles recubiertos de baja emisión y alta transmitancia de luz que exhiben un color neutro a través de un amplio intervalo de ángulos de incidencia de la luz. El recubrimiento utiliza una disposición doble de la capa de plata y la capa de barrera de sacrificio de óxidos metálicos como el TiO₂. La capa de barrera más externa se puede recubrir con una o más capas de óxido adicionales.

En el documento EP 0304234 se describe un sustrato de vidrio recubierto con películas de óxido metálico que tienen propiedades de barrera en el que la capa de barrera se proporciona depositando como un único recubrimiento integral sustancialmente amorfo, los óxidos de al menos dos metales de los cuales un óxido es un óxido de Me(1) y otro óxido es un óxido de Me(2) en donde Me(1) es titanio, circonio o hafnio y Me(2) es zinc, estaño, indio o bismuto. La capa de barrera se recubre con una capa separada detectable de un óxido de Me(2).

El documento WO 2012/115850 describe un artículo recubierto que incluye al menos una capa reflectante de infrarrojos (IR), tal como la plata o similar para formar un recubrimiento de baja emisión. Además, el artículo incluye al menos una capa de níquel y/o titanio, por ejemplo, Ni_xTi_yO_z. La provisión de una capa que incluye níquel titanio y/o un óxido del mismo proporciona una buena adhesión a la capa reflectante de IR, y una reducida absorción de la luz visible, que resulta en un artículo recubierto con un valor de transmisión aumentado.

En el documento WO 2012/110823 se describe un panel de vidrio recubierto con un recubrimiento de control solar y/o de baja emisión que sirve como material único para los paneles de vidrio recubiertos y en el que, la modificación del color de la reflexión que se produce como resultado del tratamiento térmico es tan pequeña que los paneles de vidrio recubiertos tratados térmicamente y no tratados térmicamente pueden vidriarse uno junto al otro sin una diferencia de color de reflexión que sea significativamente mayor que las inevitables tolerancias de producción para paneles de vidrio recubiertos. Los paneles de vidrio recubiertos comprenden, en secuencia a partir del sustrato de vidrio, una capa antirreflectante inferior, una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn, una capa de separación, una capa superior y una capa funcional a base de plata.

Es bien conocido el uso de NiCrO_x subestequiométrico como una capa de barrera de sacrificio (por ejemplo, ver US2009/0197077 y WO 2010/073042), ya que permite una capacidad de tratamiento térmico favorable y una durabilidad mecánica subsecuente (ver DE102008007981 y US20100178492). Sin embargo, la presencia de una capa de NiCrO_x complica la fabricación debido a las condiciones críticas que se requieren para depositar una capa de la estequiometría correcta. Además, el uso de NiCrO_x puede dar lugar a cambios significativos de las propiedades ópticas, es decir, la transmitancia luminosa, el color, la absorción, la reflectancia de la luz de la pila de recubrimiento durante un tratamiento térmico. Por lo tanto, sería atractivo proporcionar un panel de vidrio recubierto que exhiba buena capacidad de tratamiento térmico y durabilidad mecánica sin la necesidad de una capa de barrera de sacrificio subestequiométrica de NiCrO_x sobre una capa funcional a base de plata.

En consecuencia, la presente invención se dirige específicamente a proporcionar paneles de vidrio recubiertos que muestran un nivel extremadamente bajo de daño visible como se evalúa de acuerdo con un número de pruebas que simulan cierto uso, procesamiento y condiciones de manipulación para paneles de vidrio recubiertos que se describen más abajo con más detalle.

Además, la invención se dirige a proporcionar paneles de vidrio recubiertos termotratables que tengan una transmitancia de luz particularmente alta y baja emisión o que muestren buenas propiedades de control solar, es decir, tengan una baja transmitancia de energía solar combinada con una transmitancia de luz suficientemente alta. La invención también se dirige a proporcionar cristales recubiertos termotratables, cuyas propiedades ópticas pueden permanecer estables durante un tratamiento térmico.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un panel de vidrio recubierto que comprende al menos las siguientes capas en secuencia:

- un sustrato de vidrio;
- una capa antirreflectante inferior, en donde la capa antirreflectante inferior comprende, en secuencia desde el sustrato de vidrio,
- una capa base a base de un (oxi)nitrato de silicio, un (oxi)nitrato de aluminio y/o aleaciones del mismo, un óxido de Ti, y/o un óxido de Zr; y
- una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn, y
- una capa de separación a base de un óxido metálico; y
- una capa superior a base de un óxido de Zn;
- una capa funcional a base de plata;
- una capa de barrera, que consiste en las siguientes tres capas de barrera parciales en secuencia directa desde la capa funcional a base de plata,

o una capa de barrera parcial inferior a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitrato de Si y/o de Al, que tiene un grosor como máximo de 5 nm y en contacto directo con la capa funcional a base de plata,

o una capa de barrera parcial central a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitrato de Si y/o Al, que tiene un grosor como máximo de 5 nm, y

o una capa de barrera parcial superior a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitrato de Si y/o Al, que tiene un grosor como máximo de 10 nm; y

- una capa antirreflectante superior;

en donde la capa de barrera parcial central tiene una composición diferente tanto de la capa de barrera parcial inferior como de la capa de barrera parcial superior.

Los paneles de vidrio recubiertos de la presente invención proporcionan una buena capacidad de tratamiento térmico y durabilidad mecánica, sin la necesidad de una capa de barrera de sacrificio que comprende NiCrO_x por encima de la capa funcional a base de plata. Los paneles presentan una turbidez particularmente baja antes y después de los tratamientos térmicos como el endurecimiento, lo que indica que la mejora demostrable en la robustez mecánica sobre las combinaciones de capas de barrera simple y doble no compromete la capacidad de tratamiento térmico. Los paneles de la presente invención muestran un nivel extremadamente bajo de daño visible como se evaluó de acuerdo con un número de pruebas que simulan cierto uso, procesamiento y condiciones de manipulación de los cristales recubiertos. Además, los paneles presentan una alta transmitancia de luz y baja emisividad y/o buenas propiedades de control solar, con propiedades ópticas que permanecen estables durante un tratamiento térmico.

En la siguiente discusión de la invención, a menos que se indique lo contrario, la descripción de valores alternativos para el límite superior o inferior del intervalo permitido de un parámetro, junto con una indicación de que uno de dichos valores se prefiere mucho más que el otro, debe interpretarse como una declaración implícita de que cada valor intermedio de dicho parámetro, que se encuentra entre la más preferida y la menos preferida de dichas alternativas, se prefiere a dicho valor menos preferido y también a cada valor que se encuentra entre dicho valor menos preferido y dicho valor intermedio.

En el contexto de la presente invención, donde se dice que una capa es "a base de" un material o materiales particulares, esto significa que la capa consiste predominantemente en dicho material o materiales correspondientes, lo que significa típicamente que comprende al menos aproximadamente 50 por ciento en % de dicho material o materiales.

Preferentemente, el panel de vidrio recubierto consiste en el sustrato de vidrio y las cuatro capas en secuencia como se establece en el primer aspecto.

La capa antirreflectante inferior puede comprender una o más de una capa base a base de un (oxi)nitrato de silicio, un (oxi)nitrato de aluminio y/o aleaciones del mismo, un óxido de Ti y/o un óxido de Zr; una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn; una capa de separación a base de un óxido metálico y/o un (oxi)nitrato de silicio y/o un (oxi)nitrato de aluminio; y una capa superior a base de un óxido de Zn.

La capa antirreflectante inferior comprende preferentemente, en secuencia desde el sustrato de vidrio,

- una capa base a base de un (oxi)nitrato de silicio, un (oxi)nitrato de aluminio y/o aleaciones del mismo, un óxido de Ti, y/o un óxido de Zr;
- una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn; y
- una capa superior a base de un óxido de Zn.

La capa antirreflectante inferior consiste preferentemente de las tres capas en secuencia como se indica más arriba.

La capa antirreflectante inferior comprende con mayor preferencia, en secuencia desde el sustrato de vidrio,

- una capa base a base de un (oxi)nitrato de silicio, un (oxi)nitrato de aluminio y/o aleaciones del mismo, un óxido de Ti, y/o un óxido de Zr;
- una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn;
- una capa de separación a base de un óxido metálico y/o un (oxi)nitrato de silicio y/o un (oxi)nitrato de aluminio; y + una capa superior a base de un óxido de Zn.

La capa antirreflectante inferior consiste con mayor preferencia, de las cuatro capas en secuencia como se indica más arriba.

La capa base a base de un (oxi)nitrato de silicio, un (oxi)nitrato de aluminio y/o aleaciones del mismo, un óxido de Ti y/o un óxido de Zr de la capa antirreflectante inferior puede tener un grosor de al menos 5 nm, preferentemente de 5 a 60 nm, con mayor preferencia de 10 a 50 nm, incluso con mayor preferencia de 20 a 40 nm, con mayor preferencia de 25 a 35 nm. Esta capa base sirve como barrera de difusión lateral de vidrio entre otros usos.

El término "(oxi)nitrato de silicio" abarca tanto al nitrato de Si (SiN_x) como al oxinitrato de Si (SiO_xN_y) mientras que el término "(oxi)nitrato de aluminio" abarca tanto al nitrato de Al (AlN_x) como al oxinitrato de Al (AlO_xN_y). Las capas de nitrato de Si, oxinitrato de Si, nitrato de Al y oxinitrato de Al son preferentemente esencialmente estequiométricas (por ejemplo, nitrato de Si = Si_3N_4 , $x = 1,33$) pero también pueden ser subestekiométricas o incluso súper estequiométricas, siempre que la capacidad de tratamiento térmico del recubrimiento no sea afectada negativamente por la misma. Una composición preferida de la capa base a base de un (oxi)nitrato de silicio y/o un (oxi)nitrato de aluminio de la capa antirreflectante inferior es un nitrato mixto esencialmente estequiométrico $\text{Si}_{90}\text{Al}_{10}\text{N}_x$.

Las capas de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio pueden pulverizarse reactivamente a partir de objetivos a base de Si y/o Al respectivamente, en una atmósfera de pulverización que contiene nitrógeno y argón. Un contenido de oxígeno de la capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio puede resultar del oxígeno residual en la atmósfera de pulverización o de un contenido controlado del oxígeno añadido en dicha atmósfera. Generalmente se prefiere que el contenido de oxígeno del (oxi)nitruro de silicio y/o el (oxi)nitruro de aluminio sea significativamente menor que su contenido de nitrógeno, es decir, si la relación atómica O/N en la capa se mantiene significativamente por debajo de 1. Se prefiere usar más el nitruro de Si y/o el nitruro de aluminio con un contenido insignificante de oxígeno para la capa base de la capa antirreflectante inferior. Esta característica puede controlarse asegurando que el índice de refracción de la capa no difiera significativamente del índice de refracción de una capa de nitruro de Si y/o nitruro de aluminio libre de oxígeno.

Está dentro del alcance de la invención usar objetivos mixtos de Si y/o Al o añadir metales o semiconductores al componente de Si y/o Al de esta capa, siempre que no se pierda la barrera esencial y la propiedad de protección de la capa base de la capa antirreflejos inferior. Es bien conocido y establecido mezclar Al con objetivos de Si, no se excluyen otros objetivos mixtos. Los componentes adicionales pueden estar presentes típicamente en cantidades de hasta aproximadamente 10-15 % en peso. El Al está normalmente presente en los objetivos de Si mezclados en una cantidad de aproximadamente el 10 % en peso.

La capa base de la capa antirreflectante inferior puede basarse en TiO_x y/o ZrO_x donde x es de 1,5 a 2,0.

La capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn de la capa antirreflectante inferior sirve para mejorar la estabilidad durante un tratamiento térmico proporcionando una capa densa y térmicamente estable y contribuyendo a reducir la turbidez después de un tratamiento térmico. La capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn de la capa antirreflectante inferior puede tener un grosor de al menos 0,5 nm, preferentemente de 0,5 a 10 nm, con mayor preferencia de 0,5 a 9 nm, incluso con mayor preferencia de 1 a 8 nm, incluso con mayor preferencia de 1 a 7 nm, incluso con mayor preferencia de 2 a 6 nm, incluso con mayor preferencia de 3 a 6 nm, con mayor preferencia de 3 a 5 nm. Se prefiere un límite de grosor superior de aproximadamente 8 nm debido a las condiciones de interferencia óptica y por una reducción de la capacidad de tratamiento térmico debido a la reducción resultante en el grosor de la capa base que sería necesaria para mantener las condiciones de límite de interferencia óptica para antirreflejos de la capa funcional.

La capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn de la capa antirreflectante inferior se sitúa preferentemente directamente sobre la capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio.

La capa a base de un óxido de Zn y Sn (abreviatura: $ZnSnO_x$) de la capa antirreflectante inferior preferentemente comprende aproximadamente 10 - 90 % en peso de Zn y 90 - 10 % en peso de Sn, con mayor preferencia aproximadamente 40 - 60 % en peso de Zn y aproximadamente 40 - 60 % en peso de Sn, preferentemente aproximadamente 50 % en peso de cada uno de Zn y Sn, en % en peso de su contenido total de metal. En algunas modalidades preferidas, la capa a base de un óxido de Zn y Sn de la capa antirreflectante inferior puede comprender como máximo 18 % en peso de Sn, con mayor preferencia como máximo 15 % en peso de Sn, incluso con mayor preferencia como máximo 10 % en peso de Sn. La capa a base de un óxido de Zn y Sn puede depositarse mediante pulverización reactiva de un objetivo de ZnSn mixto en presencia de O_2 .

La capa de separación a base de un óxido metálico y/o un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio puede tener un grosor de al menos 0,5 nm, preferentemente de 0,5 a 6 nm, con mayor preferencia de 0,5 a 5 nm, incluso con mayor preferencia de 0,5 a 4 nm, con mayor preferencia de 0,5 a 3 nm. Estos grosores preferidos permiten una mejora adicional de la turbidez tras el tratamiento térmico. La capa de separación proporciona protección durante el proceso de deposición y durante un tratamiento térmico subsecuente. La capa de separación o bien se oxida esencialmente por completo inmediatamente después de su deposición, o se oxida esencialmente a una capa completamente oxidada durante la deposición de una capa de óxido subsecuente.

La capa de separación puede depositarse mediante el uso de la pulverización no reactiva a partir de un objetivo cerámico a base de, por ejemplo, un óxido de titanio ligeramente subestequiométrico, por ejemplo, un objetivo de $TiO_{1,98}$, tal como un óxido esencialmente estequiométrico o ligeramente subestequiométrico, mediante pulverización reactiva de un objetivo a base de Ti en presencia de O_2 , o al depositar una fina capa a base de Ti que luego se oxida. En el contexto de la presente invención, un "óxido esencialmente estequiométrico" significa un óxido que es al menos 95 % pero como máximo 105 % estequiométrico, mientras que un "óxido ligeramente subestequiométrico" significa un óxido que es al menos 95 % pero menos del 100 % estequiométrico.

Cuando la capa de separación es a base de un óxido metálico, dicha capa de separación puede comprender una capa a base de un óxido de Ti, NiCr, InSn, Zr, Al y/o Si.

Además del óxido metálico y/o el (oxi)nitruro de silicio y/o el (oxi)nitruro de aluminio en el que se basa, la capa de separación puede incluir además uno o más de otros elementos químicos escogidos a partir de al menos uno de los siguientes elementos Ti, V, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Hf, Al, Nb, Ni, Cr, Mo, Ta, Si o a partir de una aleación a base de al menos uno de estos materiales, usados por ejemplo como dopantes o aleantes.

La capa superior a base de un óxido de Zn funciona principalmente como una capa promotora del crecimiento para una capa funcional a base de plata depositada posteriormente. La capa superior a base de un óxido de Zn se mezcla opcionalmente con metales tales como Al o Sn en una cantidad de hasta aproximadamente el 10 % en peso (% en peso se refiere al contenido del metal objetivo). El contenido típico de dichos metales, tales como Al o Sn, es de aproximadamente el 2 % en peso, se prefiere Al realmente. El ZnO y los óxidos de Zn mixtos han demostrado ser muy efectivos como una capa promotora del crecimiento que ayuda a lograr una baja resistencia de la lámina a un determinado grosor de la capa funcional a base de plata depositada posteriormente. Se prefiere que, si la capa superior de la capa antirreflectante inferior se pulveriza de forma reactiva a partir de un objetivo de Zn en presencia de O₂ o si se deposita mediante pulverización de un objetivo cerámico, por ejemplo, a base de ZnO:Al, en una atmósfera que no contiene o solo una baja cantidad, generalmente no más de aproximadamente 5 % en volumen, de oxígeno. La capa superior a base de un óxido de Zn puede tener un grosor de al menos 2 nm, preferentemente de 2 a 15 nm, con mayor preferencia de 3 a 12 nm, incluso con mayor preferencia de 4 a 10 nm, incluso con mayor preferencia de 5 a 8 nm.

La(s) capa(s) funcional(es) a base de plata puede(n) consistir esencialmente en plata sin ningún aditivo, como es normalmente el caso en el área de los recubrimientos de baja emisión y/o control solar. Sin embargo, está dentro del alcance de la invención modificar las propiedades de la(s) capa(s) funcional(es) a base de plata mediante la adición de agentes dopantes, aditivos de aleación o similares o incluso la adición de capas muy delgadas de metal o compuestos metálicos, siempre que las propiedades de la(s) capa(s) funcional(es) a base de plata necesarias para su(s) función(es) como capa(s) reflectante(s) altamente transmisora de luz y poca absorción de luz IR no se vean sustancialmente afectadas por ello.

El grosor de una capa funcional a base de plata está dominado por su propósito técnico. Para propósitos típicos de control solar y/o de baja emisión, el grosor de capa preferido para una sola capa a base de plata es de 5 a 20 nm, con mayor preferencia de 5 a 15 nm, incluso con mayor preferencia de 5 a 13 nm, incluso con mayor preferencia de 8 a 12 nm, con mayor preferencia de 10 a 11 nm. Con tal grosor de capa, pueden lograrse fácilmente valores de transmitancia de luz por encima del 86 % y una emisividad normal por debajo de 0,05 después de un tratamiento térmico para recubrimientos de plata individuales. Si se buscan mejores propiedades de control solar, puede aumentarse adecuadamente el grosor de la capa funcional a base de plata o pueden proporcionarse varias capas funcionales espaciadas, como se explica más abajo.

Preferentemente la capa superior a base de un óxido de Zn en la capa antirreflectante inferior está en contacto directo con la capa funcional a base de plata. Preferentemente, las capas entre el sustrato de vidrio y la capa funcional a base de plata consisten en las cuatro capas de la capa antirreflectante inferior citadas más arriba.

Si bien la invención está dirigida principalmente a los paneles recubiertos con una sola capa funcional a base de plata, está dentro del alcance de la invención aplicar el concepto de la invención a los recubrimientos de control solar y/o de baja emisión que comprenden dos o incluso más capas funcionales a base de plata. Al proporcionar más de una capa funcional a base de plata, todas las capas funcionales están espaciadas por capas dieléctricas intermedias (= "capas antirreflectantes centrales") para formar un filtro de interferencia Fabry-Perot, por lo que las propiedades ópticas del recubrimiento de baja emisión y/o de control solar puede optimizarse adicionalmente para la aplicación respectiva, como es bien conocido en la técnica.

Preferentemente, cada capa funcional a base de plata está separada de una capa funcional a base de plata adyacente mediante una capa antirreflectante central interpuesta. La(s) capa(s) antirreflectante(s) central(es) interpuesta puede comprender una combinación de una o más de las siguientes capas: una capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio, una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn, una capa de separación a base de un óxido metálico y/o un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio, y una capa superior a base de un óxido de Zn.

En algunas modalidades preferidas, cada capa funcional a base de plata está separada de una capa funcional a base de plata adyacente por una capa antirreflectante central interpuesta, en donde cada capa antirreflectante central comprende al menos, en secuencia desde la capa funcional a base de plata que se encuentra más cerca del sustrato de vidrio hasta las capas funcionales a base de plata entre las que se encuentra la capa antirreflectante central, una capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio, una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn, y una capa superior a base de un óxido de Zn.

En algunos casos, cada capa central antirreflectante ubicada entre dos capas funcionales a base de plata comprende al menos, en secuencia desde la capa funcional inferior, una capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio, una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn, una capa de separación a base de un óxido metálico y/o un (oxi)nitruro de silicio y/o un (oxi)nitruro de aluminio, y una capa superior a base de un óxido de Zn.

La capa de barrera parcial inferior de la capa de barrera puede ser preferentemente a base de un óxido de Zn y/o un óxido de Ti. La capa de barrera parcial central de la capa de barrera puede ser preferentemente a base de un óxido de Zn, un óxido de Ti, un óxido de Sn y/o un óxido de Zn y Sn. La capa de barrera parcial superior de la capa de

barrera puede ser preferentemente a base de un óxido de Zn y/o un óxido de Ti.

5 La capa de barrera parcial inferior de la capa de barrera puede tener preferentemente un grosor de al menos 0,5 nm, con mayor preferencia al menos 1 nm, incluso con mayor preferencia al menos 1,5 nm, pero preferentemente menos de 5 nm, con mayor preferencia como máximo 4 nm, incluso con mayor preferencia menos de 4 nm, con mayor preferencia como máximo 3 nm. Estos grosores preferidos permiten una mayor facilidad de deposición y una mejora en las características ópticas tales como la turbidez mientras mantienen la durabilidad mecánica.

10 La capa de barrera parcial central de la capa de barrera puede tener preferentemente un grosor de al menos 0,5 nm, con mayor preferencia al menos 1 nm, incluso con mayor preferencia al menos 1,5 nm, pero preferentemente menos de 5 nm, con mayor preferencia menos de 4 nm, con mayor preferencia como máximo 3 nm. Estos grosores preferidos permiten una mayor facilidad de deposición y una mejora en las características ópticas tales como la turbidez mientras mantienen la durabilidad mecánica.

15 La capa de barrera parcial superior de la capa de barrera puede tener preferentemente un grosor de al menos 0,5 nm, con mayor preferencia al menos 1 nm, incluso con mayor preferencia al menos 1,5 nm, pero preferentemente menos de 10 nm, con mayor preferencia menos de 8 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 7 nm, incluso con mayor preferencia menos de 5 nm, con mayor preferencia menos de 4,5 nm. Estos grosores preferidos permiten una mayor facilidad de deposición y una mejora en las características ópticas tales como la turbidez mientras mantienen la durabilidad mecánica.

20 La capa de barrera puede tener preferentemente un grosor de al menos 2 nm, preferentemente al menos 4 nm, incluso con mayor preferencia al menos 6 nm, con mayor preferencia al menos 8 nm; pero como máximo 20 nm, preferentemente como máximo 15 nm, incluso con mayor preferencia como máximo 13 nm, con mayor preferencia como máximo 12 nm. Dichos grosores de la capa de barrera permiten una mayor facilidad de deposición y una mejora en las características ópticas al tiempo que conservan la durabilidad mecánica.

25 Se ha encontrado que se puede lograr una protección superior de la capa funcional a base de plata durante el proceso de deposición y una alta estabilidad óptica durante un tratamiento térmico si la capa de barrera comprende una capa de un óxido metálico mixto pulverizado a partir de un objetivo de óxido metálico mixto. Cuando la capa de barrera parcial inferior, la capa de barrera parcial central y/o la capa de barrera parcial superior de la capa de barrera se basa en un óxido de Zn, dicho óxido puede ser un óxido metálico mixto tal como ZnO:Al. Se obtienen buenos resultados particularmente si una capa a base de ZnO:Al se pulveriza a partir de un objetivo conductor de ZnO:Al. El ZnO:Al puede depositarse completamente oxidado o de manera que esté ligeramente suboxidado.

30 Preferentemente, las capas de barrera parcial inferior, central y superior de la capa de barrera se basan en óxidos metálicos esencialmente estequiométricos. El uso de capas de barrera parciales a base de óxidos metálicos esencialmente estequiométricos en lugar de capas de barrera metálicas o estequiométricas inferiores al 95 % conduce a una estabilidad óptica extremadamente alta del recubrimiento durante un tratamiento térmico y ayuda efectivamente a mantener las modificaciones ópticas durante un pequeño tratamiento térmico. Además, el uso de capas de barrera parciales a base de óxidos metálicos esencialmente estequiométricos proporciona beneficios en términos de robustez mecánica.

35 Al menos una parte de la capa de barrera que está en contacto directo con la capa funcional a base de plata se deposita preferentemente mediante el uso de la pulverización no reactiva de un objetivo oxidado para evitar el daño de la plata.

40 Preferentemente, las capas de barrera parcial inferior y superior de la capa de barrera se depositan mediante pulverización no reactiva. Preferentemente, la capa de barrera parcial central de la capa de barrera se deposita mediante pulverización reactiva. Preferentemente, las capas de barrera parcial inferior y superior de la capa de barrera se pulverizan a partir de objetivos cerámicos. Preferentemente, la capa de barrera parcial central de la capa de barrera se pulveriza a partir de uno o más objetivos metálicos. En el contexto de la presente invención, el término "pulverización no reactiva" incluye pulverizar un objetivo oxidado en una atmósfera baja en oxígeno (sin oxígeno o hasta un 5 % en volumen de oxígeno) para proporcionar un óxido esencialmente estequiométrico.

45 Preferentemente, la capa de barrera consta de las tres capas en secuencia desde la capa funcional a base de plata como se indica más arriba. La capa de barrera puede seleccionarse preferentemente del grupo que consiste en las siguientes combinaciones de capas en secuencia desde la capa funcional a base de plata: ZnO:Al/TiO_x/ZnO:Al, ZnO:Al/ZnSnO_x/ZnO:Al, TiO_x/ZnSnO_x/ZnO:Al, TiO_x/ZnO:Al/TiO_x, TiO_x/ZnSnO_x/TiO_x, y ZnO:Al/ZnSnO_x/TiO_x.

50 Cuando una capa de barrera parcial se basa en TiO_x, x puede ser de 1,5 a 2,0. Cuando una capa de barrera parcial se basa en ZnSnO_x, "ZnSnO_x" significa un óxido mixto de Zn y Sn como se describe y se define en otra parte de la descripción.

55 Preferentemente, la capa de barrera no comprende una capa de barrera parcial a base de un óxido de NiCr. Preferentemente, la capa de barrera no comprende una capa de barrera parcial de NiCrO_x (subestequiométrico).

La capa antirreflectante superior puede tener un grosor total de 20 a 50 nm, preferentemente de 25 a 50 nm, con mayor preferencia de 30 a 50 nm, incluso con mayor preferencia de 35 a 45 nm.

La capa antirreflectante superior puede incluir una capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio, un (oxi)nitruro de silicio y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr. Dicha capa puede tener un grosor de al menos 5 nm, preferentemente de 5 a 50 nm, con mayor preferencia de 10 a 40 nm, incluso con mayor preferencia de 10 a 30 nm, con mayor preferencia de 15 a 30 nm. Tales grosores proporcionan una mejora adicional en términos de robustez mecánica del panel recubierto. Dicha capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio, un (oxi)nitruro de silicio y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr puede estar preferentemente en contacto directo con la capa de barrera.

La capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio, un (oxi)nitruro de silicio y/o un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr, que en algunos casos puede constituir la mayor parte de la capa antirreflectante superior, proporciona estabilidad (mejor protección durante los tratamientos térmicos) y propiedades de barrera a la difusión. Dicha capa se deposita preferentemente como una capa de nitruro de Al y/o nitruro de Si por pulverización reactiva de Si, Al o un objetivo mixto de SiAl, por ejemplo, de un objetivo de $\text{Si}_{90}\text{Al}_{10}$ en una atmósfera que contiene N_2 . La composición de la capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio puede ser esencialmente estequiométrica $\text{Si}_{90}\text{Al}_{10}\text{N}_x$.

La capa antirreflectante superior puede incluir una capa a base de un óxido metálico, tal como un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn. La capa a base de un óxido metálico de la capa antirreflectante superior puede tener un grosor de al menos 0,5 nm, preferentemente de 0,5 a 35 nm, con mayor preferencia de 0,5 a 25 nm, incluso con mayor preferencia de 2 a 20 nm, incluso con mayor preferencia de 5 a 18 nm, con mayor preferencia de 5 a 16 nm. Tales grosores proporcionan una mejora adicional en términos de robustez mecánica del panel recubierto. Cuando dicha capa a base de un óxido metálico es un óxido de Zn y Sn, preferentemente comprende aproximadamente 10 - 90 % en peso de Zn y 90 - 10 % en peso de Sn, con mayor preferencia aproximadamente 40 - 60 % en peso de Zn y aproximadamente 40 - 60 % en peso de Sn, preferentemente aproximadamente 50 % en peso de cada uno de Zn y Sn, en % en peso de su contenido total del metal. En algunas modalidades preferidas, dicha capa a base de un óxido de Zn y Sn de la capa antirreflectante inferior puede comprender como máximo 18 % en peso de Sn, con mayor preferencia como máximo 15 % en peso de Sn, incluso con mayor preferencia como máximo 10 % en peso de Sn. Dicha capa puede depositarse mediante pulverización reactiva de un objetivo mixto de ZnSn en presencia de O_2 y contribuye a las propiedades antirreflectantes de la capa superior antirreflectante.

Preferentemente, la capa antirreflectante superior comprende una capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio, y una capa a base de un óxido metálico.

Preferentemente, la capa antirreflectante superior consta de las dos capas como se indica más arriba.

La capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio de la capa antirreflectante superior puede estar en contacto directo con la capa a base de un óxido metálico en la capa antirreflectante superior, tal como se define en el documento sin que intervenga ninguna capa dieléctrica adicional.

Preferentemente, la capa a base de un óxido metálico de la capa antirreflectante superior comprende una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn.

Preferentemente, la capa antirreflectante superior comprende, en secuencia desde la capa de barrera, una capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio, y una capa a base de un óxido metálico.

Preferentemente, la capa antirreflectante superior consta de las dos capas en secuencia desde la capa de barrera como se indica más arriba.

Una capa protectora puede depositarse como una capa superior (capa exterior) de la capa antirreflectante superior para aumentar la robustez mecánica y/o la robustez química, por ejemplo, la resistencia al raspado. Dicha capa protectora puede comprender una capa a base de un óxido de Al, Si, Ti y/o Zr.

Para minimizar cualquier absorción de luz en el recubrimiento y para reducir el aumento de la transmitancia de luz durante un tratamiento térmico, todas las capas individuales de las capas antirreflectantes superior e inferior se depositan preferentemente con una composición esencialmente estequiométrica.

Para optimizar aún más las propiedades ópticas del panel recubierto, las capas antirreflectantes superior y/o inferior pueden comprender capas parciales adicionales que consisten de materiales adecuados generalmente conocidos para las capas dieléctricas de recubrimientos de baja emisión y/o de control solar, en particular elegidos de uno o más de los óxidos de Sn, Ti, Zn, Nb, Ce, Hf, Ta, Zr, Al y/o Si y/o de (oxi)nitruros de Si y/o Al o combinaciones de los mismos. Al añadir dichas capas parciales adicionales, sin embargo, debe verificarse que la capacidad de tratamiento térmico que se pretende en este documento no se vea afectada por el mismo.

5 Se apreciará que cualquier capa parcial adicional puede contener aditivos que modifiquen sus propiedades y/o faciliten su fabricación, por ejemplo, agentes dopantes o productos de reacción de gases de pulverización reactiva. En el caso de las capas a base de óxido, puede añadirse nitrógeno a la atmósfera de pulverización, lo que conduce a la formación de oxinitruros en lugar de óxidos; en el caso de las capas a base de nitruro, puede añadirse oxígeno a la atmósfera de pulverización, lo que también conduce a la formación de oxinitruros en lugar de nitruros.

10 Se debe tener cuidado al realizar una selección adecuada del material, la estructura y el grosor cuando se añade cualquier capa parcial adicional a la secuencia básica de capas del panel de la invención, que las propiedades principalmente destinadas a, por ejemplo, una alta estabilidad térmica, no se vean significativamente perjudicadas por ello.

15 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un panel de vidrio recubierto de acuerdo con la presente invención que comprende el suministro de un sustrato de vidrio y aplicar sucesivamente dicho sustrato de vidrio
 una capa antirreflectante inferior,
 una capa funcional a base de plata,
 una capa de barrera parcial inferior a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, que tiene un grosor de como máximo 5 nm,
 20 una capa de barrera parcial central a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, que tiene un grosor de como máximo 5 nm,
 una capa de barrera parcial superior a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, que tiene un grosor como máximo de 10 nm, y
 una capa antirreflectante superior,
 en donde cualquier porción de la capa de barrera parcial inferior a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, que esté en contacto directo con la capa funcional a base de plata se deposita por pulverización en una atmósfera sin o con hasta un 5 % en volumen de oxígeno.

25 Las capas antirreflectantes inferior y superior pueden ser como se indica en el primer aspecto de la presente invención.

30 La invención no se limita a un proceso de producción específico para el recubrimiento. Sin embargo, se prefiere particularmente si al menos una de las capas y con mayor preferencia todas las capas se aplican mediante pulverización catódica de magnetrón, ya sea en el modo DC, en el modo pulsado, en el modo de frecuencia media o en cualquier otro modo adecuado, en donde los objetivos metálicos o semiconductores se pulverizan de forma reactiva o no reactiva en una atmósfera de pulverización adecuada. Dependiendo de los materiales que se vayan a pulverizar,
 35 pueden usarse objetivos planos o tubulares giratorios.

Las capas de barrera parcial inferior y superior a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, pueden depositarse mediante pulverización no reactiva. Dichas capas pueden pulverizarse a partir de objetivos cerámicos.

40 La capa de barrera parcial central a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, puede depositarse por pulverización reactiva. Dicha capa puede pulverizarse a partir de uno o más objetivos metálicos.

45 El proceso de recubrimiento se lleva a cabo preferentemente estableciendo condiciones de recubrimiento adecuadas, de manera que cualquier déficit de oxígeno (o nitrógeno) de cualquier capa de óxido (o nitruro) de las capas antirreflectantes del recubrimiento se mantenga bajo para lograr una alta estabilidad de la transmitancia luminosa y el color de los paneles recubiertos durante un tratamiento térmico.

50 Los valores de transmitancia luminosa a los que se hace referencia en la especificación se especifican generalmente con referencia a un panel de vidrio recubierto que comprende un panel de vidrio de flotación estándar de 4 mm de grosor que tiene una transmitancia luminosa T_L de 89 % sin recubrimiento.

55 Aunque normalmente se persigue un color neutro de reflexión y transmisión de los paneles de vidrio recubiertos, el color de los vidrios recubiertos, de acuerdo con la invención, puede variar ampliamente al adaptar los grosores de las capas individuales apropiadamente de acuerdo con la apariencia visual deseada del producto.

60 La estabilidad térmica de los paneles de vidrio recubiertos de acuerdo con la invención se refleja en el hecho de que los paneles de vidrio recubiertos tratados térmicamente no presentan niveles inaceptables de turbidez. Los grandes aumentos en el valor de la turbidez si se detectan durante un tratamiento térmico indicarían que el recubrimiento está comenzando a dañarse. La durabilidad mecánica de los paneles de vidrio recubiertos de acuerdo con la invención se ejemplifica por el rendimiento superior en las pruebas de frotamiento con aceite y cepillado en comparación con los paneles de la técnica anterior que también evitan el uso de capas de barrera de $NiCrO_x$.

65 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un vidriado múltiple que incorpora un panel de vidrio recubierto de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, el vidriado múltiple puede ser de vidrio laminado

o de vidrio aislado.

Se apreciará que las características opcionales aplicables a un aspecto de la invención pueden usarse en cualquier combinación, y en cualquier número. Además, también pueden usarse con cualquiera de los otros aspectos de la invención en cualquier combinación y en cualquier número. Esto incluye, pero no se limita a, las reivindicaciones dependientes de cualquier reivindicación que se use como reivindicación dependiente de cualquier otra reivindicación en las reivindicaciones de esta solicitud.

La modalidad de la presente invención se describirá ahora en el documento, sólo a modo de ejemplo, con referencia a la siguiente figura:

La **Figura 1** muestra fotografías de los paneles recubiertos del Ejemplo Comparativo 4 (A) y del Ejemplo 5 (B) después de someterse a una prueba de frotamiento con aceite.

Para todos los ejemplos, los recubrimientos se depositaron en los paneles de vidrio de flotación estándar de 4 mm de grosor con una transmitancia luminosa de aproximadamente el 89 % mediante el uso de dispositivos de pulverización de magnetrón de CA y/o CC, y pulverización de media frecuencia que se aplica cuando es apropiado.

Todas las capas dieléctricas de un óxido de Zn y Sn ($ZnSnO_x$, relación en peso Zn : Sn \approx 50 : 50) se pulverizaron de forma reactiva a partir de objetivos de zinc-estaño en una atmósfera de pulverización de Ar/O_2 .

Las capas de TiO_x se depositaron a partir de objetivos de TiO_x ligeramente subestequiométricos, y conductores (x es aproximadamente 1,98) en una atmósfera pulverizada pura de Ar sin oxígeno añadido.

Las capas superiores que promueven el crecimiento de ZnO:Al de las capas antirreflectantes inferiores se pulverizaron a partir de los objetivos de Zn-Al dopados (contenido de Al de aproximadamente el 2 % en peso.) en una atmósfera de pulverización de Ar/O_2 .

Las capas funcionales que en todos los Ejemplos consistían esencialmente en plata pura (Ag) se pulverizaron a partir de objetivos de plata en una atmósfera de pulverización de Ar sin oxígeno añadido y a una presión parcial de oxígeno residual por debajo de 10^{-5} mbar.

Las capas de barrera de óxido de zinc dopado con Al (ZnO:Al) se pulverizaron a partir de objetivos conductores de $ZnO_x:Al$ en una atmósfera de pulverización de Ar puro sin oxígeno añadido.

Las capas de barrera de $NiCrO_x$ suboxídicas se pulverizaron a partir de objetivos de $Ni_{80}Cr_{20}$ en una atmósfera de pulverización de Ar/O_2 .

Las capas de nitruro de aluminio y silicio mixto ($Si_{90}Al_{10}N_x$) se pulverizaron reactivamente a partir de dianas de $Si_{90}Al_{10}$ mezcladas en una atmósfera de pulverización catódica Ar/N_2 que contenía sólo oxígeno residual. Las capas de nitruro de Al se pulverizaron de forma reactiva a partir de objetivos de Al en una atmósfera de pulverización de Ar/N_2 que sólo contenía oxígeno residual.

Tabla 1: Puntuación de la turbidez, resultado del frotamiento con aceite, y puntuación de la prueba del cepillo para un número de paneles de vidrio recubiertos comparativos y paneles de vidrio recubiertos de acuerdo con la presente invención.

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
	Comparativo	Comparativo	Comparativo	Comparativo
	$Si_{90}Al_{10}N_x$ (21)	$Si_{90}Al_{10}N_x$ (21)	$Si_{90}Al_{10}N_x$ (25)	$Si_{90}Al_{10}N_x$ (25)
	$ZnSnO_x$ (5)	$ZnSnO_x$ (5)	$ZnSnO_x$ (5)	$ZnSnO_x$ (5)
			TiO_x (2,5)	TiO_x (2,5)
	ZnO:Al (8)	ZnO:Al (5)	ZnO:Al (5)	ZnO:Al (5)
	Ag (11)	Ag (11)	Ag (10,5)	Ag (10,5)
	$NiCrO_x$ (1)	$NiCrO_x$ (1)		
	ZnO:Al (3)	ZnO:Al (3)	ZnO:Al (6)	
			TiO_x (2)	TiO_x (2)
	AlN (24)			ZnO:Al (6)
	$ZnSnO_x$ (8)	$ZnSnO_x$ (10)	$ZnSnO_x$ (10)	$ZnSnO_x$ (10)
		$Si_{90}Al_{10}N_x$ (35)	$Si_{90}Al_{10}N_x$ (17)	$Si_{90}Al_{10}N_x$ (17)
	Puntuación de la turbidez	1 (Pase)	2(Pase)	3(Pase)
	Puntuación de frotamiento con aceite	0 (Pase)	2(Fallo)	0 (Pase)
	Puntuación de la prueba del cepillo	Raspado (2) (Pase)	Raspado (2) + alguna delaminación (fallo)	Raspado (8) + alguna delaminación (fallo)
				Delaminación casi completa (fallo)

Continuación de la Tabla 1

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
5	Si ₉₀ Al ₁₀ N _x (25)	Si ₉₀ Al ₁₀ N _x (33)	Si ₁₀ Al ₁₀ N _x (33)			
	ZnSnO _x (5)					
	TiO _x (2,5)					
	ZnO:Al (5)					
10	Ag (10,5)	Ag (12)	Ag (12)	Ag (9)	Ag (9)	Ag (9)
		ZnO:Al (2)	ZnO:Al (2)	ZnO:Al (2)		ZnO:Al (2)
	TiO _x (2)		TiO _x (2)	TiO _x (2)	TiO _x (2)	
	ZnSnO _x (2)	ZnSnO _x (2)			ZnSnO _x (2)	ZnSnO _x (3)
	ZnO:Al (4)	ZnO:Al (5)	ZnO:Al (4)	ZnO:Al (4)		ZnO:Al (4)
15					TiO _x (2)	
	ZnSnO _x (10)	ZnSnO _x (16)	ZnSnO _x (16)	ZnSnO _x (5)	ZnSnO _x (8)	
	Si ₉₀ Al ₁₀ N _x (17)	Si ₉₀ Al ₁₀ N _x (20)	Si ₉₀ Al ₁₀ N _x (20)	Si ₉₀ Al ₁₀ N _x (28)		
					AIN (20)	AIN (24)
					ZnSnO _x (8)	ZnSnO _x (9)
20	0 (Pase)	1 (Pase)	1 (Pase)	1 (Pase)	0 (Pase)	0 (Pase)
	0 (Pase)	0 (Pase)	0 (Pase)	0 (Pase)	< 1 (Pase)	0 (Pase)
25	Raspado (7) + alguna delaminación (fallo)	Raspado (5) (fallo)	Raspado (3) (pase)	Raspado (2) (Pase)	Raspado (0) (Pase)	Raspado (3) (Pase)

La metodología usada para recopilar los datos de la Tabla 1 se detalla más abajo. Las capas se depositaron en un panel de vidrio en secuencia comenzando con la capa en la parte superior de cada columna.

30 Pruebas de capacidad de tratamiento térmico

Después de la deposición de los recubrimientos de los Ejemplos 1 - 10, las muestras se trataron térmicamente a aproximadamente 650 °C durante aproximadamente 5 minutos. A continuación, se midió la turbidez de cada muestra. Los resultados se enumeran en la Tabla 1 más arriba.

35 Se aplicó a los Ejemplos un **sistema de puntuación subjetiva de turbidez visible**. El sistema de evaluación de la calidad descrito más adelante se encontró que es necesario para distinguir mejor la calidad visual de los recubrimientos en condiciones de luz brillante, propiedades que no se reflejan completamente en los valores de turbidez estándar medidos de acuerdo con ASTM D 1003-61.

40 El sistema de evaluación considera el efecto más macroscópico de los fallos visibles en el recubrimiento que causan variaciones locales de color donde el recubrimiento está dañado o es imperfecto (puntuación de turbidez en la Tabla 1). Los efectos macroscópicos de los fallos visibles en el recubrimiento después de un tratamiento térmico (todos los ejemplos no presentan turbidez antes de un tratamiento térmico) se evaluaron subjetivamente observando las muestras bajo la luz brillante. La evaluación se basa en un sistema de puntuación (calificación) de la perfección, mediante el uso de puntuaciones entre 0 (perfecto, sin fallos) hasta 3 (alto número de fallos y/o manchas claramente visibles) y hasta 5 (turbidez densa, a menudo ya visible para a simple vista), calificando el aspecto visual de las muestras del panel de vidrio recubierto después de un tratamiento térmico.

45 La evaluación visual se llevó a cabo mediante el uso de un haz de energía de velas de 2,5 millones (soplete) que se dirige a ángulos de incidencia entre aproximadamente -90° y aproximadamente +90° (con relación a la incidencia normal) en dos planos ortogonales (es decir, girando el soplete primero en un plano horizontal y luego en un plano vertical) sobre un panel de vidrio recubierto que está dispuesto frente a una caja negra. La caja negra tiene un tamaño suficientemente grande como para que se puedan evaluar varias muestras de vidrio recubierto al mismo tiempo. Los paneles de vidrio recubiertos se observaron y su calidad visual se evaluó variando el ángulo de incidencia como se describió más arriba, dirigiendo el haz de luz del observador a través de los paneles de vidrio recubiertos. Los paneles de vidrio recubiertos se colocaron delante de la caja negra de modo que su recubrimiento mirara al observador. Los paneles de vidrio recubiertos tratados térmicamente con una puntuación ≥ 3 se considera que fallaron la prueba.

60 Prueba de robustez mecánica

65 Como se explicará más adelante, los paneles de vidrio recubiertos de los Ejemplos 5-10 no sólo demostraron ser tratables térmicamente, como se refleja en las puntuaciones de turbidez muy bajas después del tratamiento térmico, sino que también mostraron resultados similares, si no mejores, que los paneles recubiertos comparables de la técnica anterior en un número de pruebas de robustez que simulan el procesamiento y la manipulación de los cristales recubiertos. Las pruebas de robustez comprenden un frotamiento con aceite y una prueba con cepillo realizada antes de cualquier tratamiento térmico y los resultados se muestran en la Tabla 1.

- Una **prueba de frotamiento con aceite** sirve para simular la influencia de los aceites de corte usados para cortar paneles de vidrio en la robustez mecánica de un recubrimiento. Los paneles de vidrio recubiertos que no resisten una prueba de frotamiento con aceite serán difíciles de procesar y no son adecuados para la mayoría de las aplicaciones prácticas. Las muestras recubiertas se frota mediante el uso de una almohadilla de fieltro con un área de 1,2 * 1,2 cm² empapada en aceite de microscopio de un índice de refracción de 1,515 - 1,517. Las muestras se someten a 500 ciclos con una carga de 1,000 g a una velocidad de 37 ciclos por minuto. Las muestras frotadas con aceite se evalúan mediante el uso de un sistema de evaluación interno en una escala de perfección de 0 (perfecto, sin daños) a 3 (parte de la pila de recubrimiento completamente eliminada). Se considera aceptable una puntuación de 1 o menos.
- Se lleva a cabo una **prueba de cepillo** para evaluar la robustez mecánica de los recubrimientos simulando el efecto de los cepillos de lavado sobre la superficie del vidrio recubierto. La prueba utiliza el siguiente equipo de cepillo: Un taladro de columna (por ejemplo, de la compañía Ryobi (RTM)) está equipado con un cepillo de copa de una lavadora Benteler (RTM) con cerdas de polipropileno de 0,5 mm de diámetro fijadas en una copa de 15 cm de diámetro. Después de haber humedecido la superficie del vidrio con un chorro de agua en la zona a cepillar, el cepillo giratorio se baja para tocar la superficie del vidrio recubierto y se baja 2 mm más para lograr una rotación con una desviación de las cerdas de 2 mm. El cepillo se gira sobre los paneles de vidrio recubiertos a una velocidad de 240 rpm durante 15 s y después se libera de la superficie del vidrio. La superficie del vidrio cepillado se seca y el resultado del cepillado se evalúa finalmente mediante inspección visual. La evaluación se lleva a cabo clasificando los paneles de vidrio recubiertos tratados con cepillo frente a un conjunto de fotografías de diferentes grados de daño clasificados entre 1 (perfecto) y 8 (completamente destruido) mediante el uso de un esquema de clasificación de prueba de cepillo como se describe más abajo con más detalle:
- 0: recubrimiento sin marcar,
 - 2: hasta 3 anillos visibles en el área cepillada, un anillo que significa un raspado equivalente al ancho de una cerda del cepillo;
 - 3: más de 3 anillos completos en el área cepillada;
 - 5: varios anillos en el área cepillada, con al menos uno que sea > 3 mm de ancho; sin delaminación;
 - 8: gran cantidad de anillos/raspados en el área cepillada.
- Se considera aceptable una puntuación de 3 o menos. Cualquier delaminación del recubrimiento se considera un fallo.

Resumen de resultados

- El Ejemplo Comparativo 1 utiliza una pila con una disposición de capa de barrera de NiCrO_x/ZnO:Al. El Ejemplo 1 presenta un nivel aceptable de turbidez (puntuación 1) y mostró un buen comportamiento en las pruebas de robustez mecánica.
- El Ejemplo Comparativo 2 tiene una disposición similar al Ejemplo 1 pero utiliza ZnSnO_x/Si₉₀Al₁₀N_x como las dos capas exteriores en lugar de AlN/ZnSnO_x. Este cambio resulta en un aumento de la turbidez (puntuación 2) y un grado notable de delaminación del recubrimiento en ambas pruebas de robustez (es decir, ambas pruebas fallaron).
- El Ejemplo Comparativo 3 adiciona una capa de separación de TiO_x a la capa AR inferior y usa una disposición de capa de barrera ZnO:Al/TiO_x sobre la capa de plata. La prueba del cepillo falló con un gran número de anillos/raspados y alguna delaminación.
- El Ejemplo Comparativo 4 es similar al Ejemplo 3 pero invierte el orden de las capas de barrera parciales. Este cambio da como resultado un excelente comportamiento de la turbidez (puntuación 0), pero la muestra se comporta desastrosamente en las pruebas de robustez mecánica con una delaminación significativa observada.
- El Ejemplo 5 es similar al Ejemplo Comparativo 4 pero con la adición de una capa de barrera parcial fina de ZnSnO_x entre las capas de barrera parcial de TiO_x y ZnO:Al. Esta modificación resulta en una mejora significativa en la robustez mecánica tanto en la prueba de frotamiento con aceite (sin daños) como en la prueba de cepillo (puntuación de raspado 7 y alguna delaminación). La diferencia entre los resultados de la prueba de frotamiento con aceite para el Ejemplo Comparativo 4 y el Ejemplo 5 puede verse en la Figura 1, que muestra fotografías de los paneles recubiertos del Ejemplo Comparativo 4 (A) y el Ejemplo 5 (B) después de someterse a la prueba. La delaminación total que se produjo con el Ejemplo Comparativo 4 y la ausencia de daños en el Ejemplo 5 son claramente visibles. Esta mejora de la durabilidad se produce sin comprometer la capacidad de tratamiento térmico de la pila (puntuación de turbidez 0).
- El Ejemplo 6 es similar al Ejemplo 5 pero intercambia la capa de barrera parcial de TiO_x directamente sobre la plata por una capa de barrera parcial de ZnO:Al. Esta muestra funciona bien en las pruebas de robustez mecánica sin ningún daño exhibido en la prueba de frotamiento con aceite y con un daño mínimo (puntuación de raspado 5) sufrido en la prueba del cepillo. De nuevo, la mejora de la robustez no es a expensas de la capacidad de tratamiento térmico de la muestra (puntuación de turbidez 1).
- El Ejemplo 7 reemplaza la capa de barrera parcial de ZnSnO_x del Ejemplo 6 con una capa de TiO_x. Este cambio proporciona las mismas características de la prueba de frotamiento con aceite y turbidez que en el Ejemplo 6 y una

ligera mejora en la robustez de acuerdo con la prueba del cepillo (puntuación de raspado 3).

5 El Ejemplo 8 tiene la misma disposición de capas que el Ejemplo 7 pero con los grosores modificados para algunas de las capas (plata y $ZnSnO_x$ y $Si_{90}Al_{10}N_x$ en la capa AR superior). Esta muestra también muestra un excelente desempeño en las pruebas de capacidad de tratamiento térmico y robustez mecánica, con una ligera mejora en la prueba del cepillo (puntuación de raspado 2).

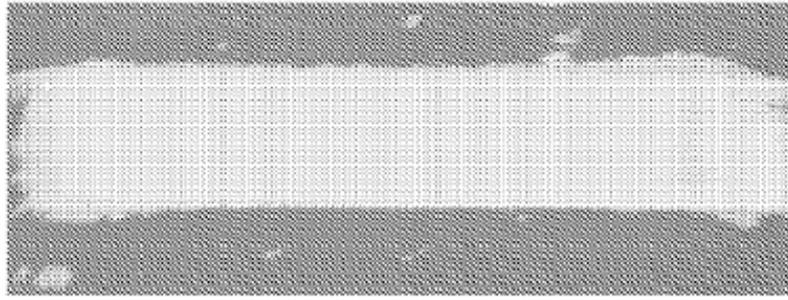
10 El Ejemplo 9 utiliza una disposición de la capa de barrera de $TiO_x/ZnSnO_x/TiO_x$ y una capa AR superior de $ZnSnO_x/AlN/ZnSnO_x$. Esta muestra presenta una excelente capacidad de tratamiento térmico (puntuación de turbidez 0) y una robustez con una puntuación de menos de 1 en la prueba de aceite y una puntuación de raspado de 0 en la prueba del cepillo.

15 El Ejemplo 10 usa una combinación de la capa de barrera de $ZnO:Al/ZnSnO_x/ZnO:Al$ y una capa AR superior de $AlN/ZnSnO_x$. Esta muestra también presenta una excelente capacidad de tratamiento térmico (puntuación de turbidez 0) y robustez (una puntuación de 0 en la prueba de aceite y una puntuación de raspado de 3 en la prueba del cepillo).

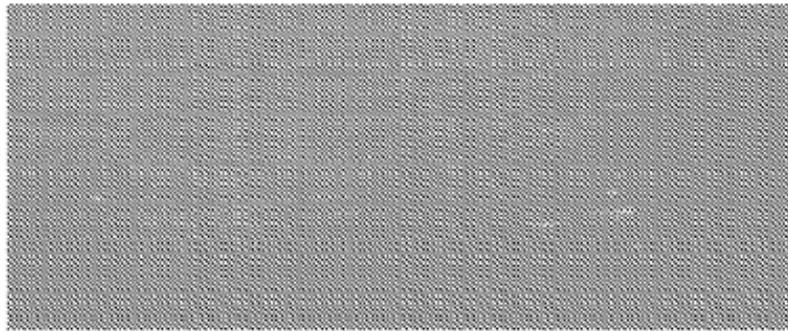
REIVINDICACIONES

1. Un panel de vidrio recubierto que comprende al menos las siguientes capas en secuencia:
- 5
- un sustrato de vidrio;
 - una capa antirreflectante inferior, en donde la capa antirreflectante inferior comprende, en secuencia desde el sustrato de vidrio,
- 10
- una capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio, un (oxi)nitruro de aluminio y/o aleaciones del mismo, un óxido de Ti, y/o un óxido de Zr; y
 - una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn, y
 - una capa de separación a base de un óxido metálico; y
 - una capa superior a base de un óxido de Zn;
- 15
- una capa funcional a base de plata;
 - una capa de barrera, que consiste en las siguientes tres capas de barrera parciales en secuencia directa desde la capa funcional a base de plata,
- 20
- o una capa de barrera parcial inferior a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, que tiene un grosor como máximo de 5 nm y en contacto directo con la capa funcional a base de plata,
 - o una capa de barrera parcial central a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, que tiene un grosor como máximo de 5 nm, y
 - o una capa de barrera parcial superior a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, que tiene un grosor como máximo de 10 nm; y
- 25
- una capa antirreflectante superior;
- en donde la capa de barrera parcial central tiene una composición diferente tanto de la capa de barrera parcial inferior como de la capa de barrera parcial superior.
- 30
2. El panel de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el panel comprende más de una capa funcional a base de plata y, opcionalmente, en donde cada capa funcional a base de plata está separada de una capa funcional a base de plata adyacente por una capa antirreflectante central interpuesta.
- 35
3. El panel de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la capa de barrera parcial inferior de la capa de barrera tiene un grosor de menos de 5 nm.
- 40
4. El panel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la capa de barrera parcial central de la capa de barrera tiene un grosor de menos de 5 nm.
5. El panel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la capa de barrera parcial central de la capa de barrera tiene un grosor de menos de 4 nm.
- 45
6. El panel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la capa de barrera parcial superior de la capa de barrera tiene un grosor de menos de 10 nm, y/o en donde la capa de barrera tiene un grosor total como máximo de 12 nm.
- 50
7. El panel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde las capas de barrera parcial inferior, central y superior de la capa de barrera se basan en óxidos metálicos esencialmente estequiométricos.
8. El panel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la capa de barrera parcial inferior de la capa de barrera se basa en un óxido de Zn y/o un óxido de Ti.
- 55
9. El panel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la capa de barrera parcial central de la capa de barrera se basa en un óxido de Zn, un óxido de Ti, un óxido de Sn y/o un óxido de Zn y Sn.
- 60
10. El panel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la capa de barrera parcial superior de la capa de barrera se basa en un óxido de Zn y/o un óxido de Ti y, opcionalmente, en donde la capa de barrera se selecciona del grupo que consiste en las siguientes combinaciones de capas en secuencia desde la capa funcional a base de plata: ZnO:Al/TiO_x/ZnO:Al, ZnO:Al/ZnSnO_x/ZnO:Al, TiO_x/ZnSnO_x/ZnO:Al, TiO_x/ZnO:Al/TiO_x, TiO_x/ZnSnO_x/TiO_x y ZnO:Al/ZnSnO_x/TiO_x.
- 65
11. El panel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la capa antirreflectante inferior comprende, en secuencia desde la capa de barrera,

- una capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio, y una capa a base de un óxido metálico y, opcionalmente, en donde la capa a base de un (oxi)nitruro de aluminio y/o un (oxi)nitruro de silicio en la capa antirreflectante superior tiene un grosor de 10 a 30 nm, y/o en donde la capa a base de un óxido metálico en la capa antirreflectante superior tiene un grosor de 2 a 20 nm.
- 5
12. Un método de fabricación de un panel de vidrio recubierto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende proporcionar un sustrato de vidrio y aplicar sucesivamente a dicho sustrato de vidrio al menos las siguientes capas en secuencia:
- 10
- una capa antirreflectante inferior, en donde la capa antirreflectante inferior comprende, en secuencia desde el sustrato de vidrio,
- 15
- una capa base a base de un (oxi)nitruro de silicio, un (oxi)nitruro de aluminio y/o aleaciones del mismo, un óxido de Ti, y/o un óxido de Zr; y
una capa a base de un óxido de Zn y Sn y/o un óxido de Sn, y
una capa de separación a base de un óxido metálico; y
una capa superior a base de un óxido de Zn;
- 20
- una capa funcional a base de plata,
una capa de barrera, que comprende al menos las siguientes tres capas de barrera parciales en secuencia directa desde la capa funcional a base de plata,
una capa de barrera parcial inferior a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, que tiene un grosor como máximo de 5 nm y en contacto directo con la capa funcional a base de plata, una capa de barrera parcial central a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, que tiene un grosor como máximo de 5 nm,
una capa de barrera parcial superior a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, que tiene un grosor como máximo de 10 nm, y
una capa antirreflectante superior,
- 25
- 30
- en donde cualquier porción de la capa de barrera parcial inferior a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, que tiene un grosor como máximo de 5 nm, que está en contacto directo con la capa funcional a base de plata, se deposita mediante pulverización en una atmósfera sin o con hasta un 5 % en volumen de oxígeno.
- 35
13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde las capas de barrera parcial inferior y superior a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, que tienen grosores como máximo de 5 nm y como máximo de 10 nm respectivamente, se depositan por pulverización no reactiva y la capa de barrera parcial central a base de un óxido de Zn, Ti, ZnSn, InSn, Zr, Al, Sn y/o Si, y/o un (oxi)nitruro de Si y/o de Al, que tiene un grosor como máximo de 5 nm, se deposita mediante pulverización reactiva.
- 40
14. Un vidriado múltiple que incorpora un panel de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.



A



B

Figura 1