

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

01 93503

0

Suplen. GUSTAVO Y GABRIEL
Radiación: 0103503 0000000 Folios: 122
Fecha (CEN): 2001-10-23 16:39:22
Tramite: 002 PATENTES 3 1 REGISTRO/ 411 PRESENTACIÓN
Dependencia: 2008 DIVISION DE CLASIFICACION

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE 2000-3

1

SOLICITUD DE:



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: ATOFINA CHEMICALS, INC.
sociedad constituida y existe bajo las
leyes del Estado de Pennsylvania, Estados
Unidos de América.

Dirección: 2000 Market Street,
Philadelphia, Pennsylvania 19103-3222,
Estados Unidos de América.

Teléfono: 546 09 70
E-mail: clientes@camyp.com
Fax: 249 40 70

Domicilio: Philadelphia, Pennsylvania,
Estados Unidos de América.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Número: _____

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: Emilio FERRERO

Dirección: Carrera 4ª No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
E-mail: caveller@caveller.com
Fax: 217 92 11
Domicilio: Bogotá, Colombia

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Número: 438.019 TP 31.929

4

**INVENTOR(ES)
(72)**

1- David A. RUSSO
22 Brenda Lane, Norristown, Pennsylvania
19403, Estados Unidos de América.
2- Clem S. McKOWN.
312 Greenridge Road, Glenmoore,
Pennsylvania 19343, Estados Unidos de
América.
3- Christophe ROGER
714 Buttonwood Drive, Limerick,
Pennsylvania 19468, Estados Unidos de
América.
4- Jeffrey L. STRICKER
250 E. Wynnewood Road, #A-22,
Wynnewood, Pennsylvania 19086, Estados
Unidos de América.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Número: _____

5

TÍTULO (54)

VIDRIO RECUBIERTO CON CONTROL SOLAR

6

Clasificación Internacional (51)

C03C0017/23

7

Prioridad

SI ☒ N ☐

(33) País de Origen

US.

(32) Fecha

30 de octubre de 2000

(31) Número de Solicitud

09/899.681

8

Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los

6 meses ☒12 meses ☐18 meses ☐Otro ☐

9

Comprobante de pago No. 01-56.564 por \$ 356.640.00 Fecha: 7 de septiembre de 2001
 Comprobante de pago No. 01-59.248 por \$ 100.000.00 Fecha: 19 de septiembre de 2001

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☒ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☒ Descripción de la invención
- ☒ Una o más reivindicaciones
- ☒ Dibujos y/o planos necesarios (11 páginas)
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☒ Arte final 12 x 12.

11

FIGURA CARACTERISTICA:

FIG. 1



FIG. 2



FIG. 3



FIG. 4



12

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA:

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

VIDRIO RECUBIERTO CON CONTROL SOLAR

REFERENCIA A SOLICITUD RELACIONADA

La presente solicitud es una continuación en parte de la solicitud de patente estadounidense serie No.09/249,761 presentada en febrero 16, 1999, que se incorpora aquí como referencia.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con vidrios recubiertos utilizados en ventanas de residencias, arquitectónicas y de vehículos y aplicaciones misceláneas donde tanto las propiedades de control solar como de baja emisividad se desean. Los recubrimientos para control solar y baja emisividad contienen óxido de estaño que tienen varios dopantes. La invención evita la necesidad de una subcapa iridiscente. Los artículos de vidrio pueden ser de cualquier forma pero son típicamente planos o curvados. La composición de vidrio puede ser amplia pero es típicamente vidrio de soda cal producido mediante el proceso de flotado. Este puede ser recosido, reforzado con calor o templado.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA ANTERIOR

El control solar es un término que describe la propiedad de regularizar la cantidad de energía de calor solar que se permite pasar a través de un artículo de vidrio en un espacio cerrado tal como un edificio o el interior de un automóvil. La baja emisividad es un término que describe la propiedad de una superficie de un artículo en donde la absorción y la emisión de radiación infrarroja de rango medio se suprime, haciendo la superficie un reflector infrarrojo de rango medio y reduciendo de esta manera el flujo de calor a través del artículo al atenuar el componente de radiación de transferencia de calor hacia y desde la superficie de baja emisividad (algunas veces denominada como E baja). Al suprimir la ganancia de calor solar, los interiores del edificio y el automóvil se mantienen frescos; permitiendo una reducción en los requisitos y costos del acondicionamiento del aire. Los recubrimientos eficientes de baja emisividad mejoran la comodidad durante verano e invierno al incrementar el desempeño del aislamiento térmico de una ventana.

Son importantes para los artículos de vidrio recubiertos comercialmente aceptables que posean tanto propiedades de control solar como baja emisividad, por supuesto, procesos económicos para la producción de los artículos y durabilidad y mantenimiento de las propiedades asociadas tales como transmisión de luz, visibilidad, color, claridad y reflexión.

Como se explica adelante, varias tecnologías se han implementado, para cumplir los requisitos de control solar de vidrio y baja emisividad, sin embargo, ningún sistema ha cumplido exitosamente todos los requisitos de desempeño de manera económica.

Muchos recubrimientos y sistemas de recubrimiento originan colores iridiscentes que se desarrollan en el artículo recubierto. Esto puede ser causado por la composición química del recubrimiento, el grosor de una capa o capas individuales, o la interacción del sustrato y el recubrimiento a la luz incidente. Tal iridiscencia puede, en algunos casos, ser minimizada o eliminada al ubicar una capa anti-iridiscente entre el sustrato de vidrio y el primer recubrimiento. El uso de una capa de interferencia entre el vidrio y una capa funcional

subsecuente o capas para suprimir la iridiscencia o la reflexión del color fue primeramente demostrado por Roy G. Gordon, y se mostró en la patente estadounidense 4,187,336, publicado en febrero 5, 1980. La tecnología Gordon ha sido el estado de la técnica para el vidrio de control solar recubierto como se evidencia por la patente estadounidense recientemente publicada 5,780,149 (McCurdy et al, julio 14, 1998) que aplicaba dos capas para obtener control solar sobre la parte superior de una capa de interferencia de tipo Gordon. La capa de interferencia frecuentemente contiene dióxido de silicio. Sorprendentemente, la presente invención representa una dramática ruptura y elimina la necesidad de la subcapa tipo Gordon para controlar el color reflejado.

Patente estadounidense 3,149,989 describe con posiciones de recubrimientos útiles en la producción de vidrio que refleja radiación (control solar). Al menos dos recubrimientos se utilizan con el primer recubrimiento, adherido al sustrato de vidrio estando comprendido de óxido de estaño dopado con un relativo alto nivel de antimonio. El segundo recubrimiento también esta comprendido de óxido de estaño y esta dopado con un nivel relativamente bajo de antimonio. Las dos películas

se pueden súper imponer, una sobre la otra, o se pueden aplicar a lados opuestos del sustrato de vidrio. En cada caso, los recubrimientos de control solar no contribuyen de manera significativa a las bajas propiedades de emisividad del artículo de vidrio.

Patente estadounidense 4,287,009 enseña un vidrio de absorción de calor diseñado para convertir rayos solares incidentes en energía calórica que se transfiere a un fluido de trabajo para transferencia de calor. De acuerdo con esto, el vidrio recubierto absorbe al menos 85% de los rayos en el rango de longitudes de onda solar y tienen una característica relativamente baja de menos de 0,2. Los recubrimientos están ubicados en la parte exterior del vidrio (es decir el lado que enfrenta el sol) y el fluido para la transferencia de calor entra en contacto con la superficie interior del vidrio. Los recubrimientos comprenden un primer recubrimiento de óxidos de metal depositados sobre la capa de vidrio lisa cuyos óxidos se seleccionan de estaño, antimonio, indio, y hierro y un segundo recubrimiento de óxido de metal se deposita sobre el primer recubrimiento seleccionado del mismo grupo de metales. Las películas como se diseñaron

tendrán unas muy bajas transmisiones visibles y no se da ninguna enseñanza de control de color reflejado.

Patente estadounidense 4,601,917 enseña composiciones de recubrimiento líquido para producción de recubrimientos de óxido de estaño de alta calidad, alto desempeño, dopados con flúor mediante deposición de vapor químico. Uno de los usos de tales recubrimientos se encuentra en la producción de ventanas eficientes en energía, también conocidas en el negocio como baja-E o ventanas de baja-E. Los métodos de producción de los vidrios recubiertos también se describen. Esta patente no enseña como producir artículos de vidrio recubiertos que posean tanto propiedades de baja emisividad como de control solar.

Patente estadounidense 4,504,109 traspasada a Kabushiki Kaisha Toyota Chou, describe vidrio recubierto con multicapas con blindaje infrarrojo que comprenden un sustrato transparente de luz visible y una laminación de componente sobre impuesto que consiste de "al menos una capa de blindaje infrarrojo y al menos una capa de reflexión de interferencia alternativamente descansando una sobre la otra...." dopada con óxido de indio con Sn

que se utiliza en los ejemplos como la capa de blindaje infrarrojo y TiO_2 como se utiliza en la capa de blindaje de interferencia. Con el fin de reducir la iridiscencia la capa de blindaje infrarrojo y el grosor de la capa de reflexión de interferencia deben tener un valor de un cuarto de λ ($\lambda/4$) Con una desviación permisible del 75% al 130% de $\lambda/4$. Aunque otras formulaciones se describen para la capa de blindaje infrarrojo y la capa de reflexión de interferencia tales como SnO_2 con o sin dopantes, (ver columnas 6 líneas 12 a 27), sin embargo, la combinación específica de las capas de SnO_2 dopadas de la presente invención que cumplen con el control solar, la baja emisividad y la anti iridiscencia sin el requisito de la limitación del grosor $\lambda/4$ no se describe ni se ejemplifica para suprimir la iridiscencia o la reflexión del color.

Patente estadounidense 4,583,815, también traspasada a Kabushiki Kaisha Toyota Chou describe un laminado con blindaje de onda calórica que consiste de dos sobre capas de óxido de indio estaño que contienen diferentes cantidades de estaño. Capas anti reflexión, por encima o debajo de las capas de óxido de indio estaño también se describen. Otras formulaciones se describen para la capa

de blindaje infrarrojo y la capa de reflexión de interferencia tal como SnO_2 con un dopante que se convierte en un ion positivo con una valencia de + 5 tal como Sb, P, As, Nb, Ta, W, o Mo o un elemento tal como F que fácilmente se vuelva un ion negativo con una valencia de -1 (ver columna 22 líneas 17 a 23). Sin embargo, la combinación específica de las capas dopadas con SnO_2 de la presente invención que cumplen con el blindaje solar, la baja emisividad y anti iridiscencia no se describen ni se ejemplifican. No existe reivindicación para las capas de óxido de estaño ni ninguna enseñanza en la especificación para describir la composición de tales capas, por ejemplo la proporción del dopante con relación al óxido de estaño. También se debe notar que las enseñanzas conducen al uso del mismo dopante en ambas capas (óxido de indio estaño) mientras que en la presente solicitud de patente, una capa debe contener un dopante diferente de la otra capa.

Patente estadounidense 4,828,880, traspasada Pilkington PLC, describe capas de barrera que actúan para inhibir la migración de iones de metal alcalino desde una superficie de vidrio y/o actúan como subcapas supresoras de color para capas reflejantes infrarrojas superyacentes

o eléctricamente conductoras. Algunas de estas capas de supresión de color son utilizadas en construcciones de vidrio de control solar o de baja emisividad.

Patente estadounidense 4,900,634 traspasada a Glaverbel describe un recubrimiento piro lítico de óxido de estaño que contiene una mezcla de dopantes de flúor y antimonio recubiertos sobre el vidrio y que le imparten baja emisividad y un factor de reducción específico de bruma de a lo sumo 1,5.

Patente estadounidense 5,168,003, traspasada a Ford Motor Company, describe un artículo de vidrio que lleva un recubrimiento sustancialmente transparente que comprende una capa ópticamente funcional (que puede ser de baja emisividad o de control solar) y una capa más delgada anti iridiscente que es una capa de zona de etapa multi gradiente. El óxido de estaño dopado con antimonio se menciona como una posible alternativa o un componente opcional de la capa de baja emisividad ejemplificada.

Patente estadounidense 5,780,149, traspasada a Libbey-Owens-Ford describe un vidrio recubierto de control solar en donde al menos están presentes tres

capas, primeros y segundos recubrimientos transparentes y una capa supresora iridiscente que descansa entre el sustrato de vidrio y las capas superiores transparentes. La invención depende de las capas transparentes que tienen una diferencia en los índices de refracción en la región del infrarrojo cercano mayor de la diferencia de los índices en la región visible. Esta diferencia origina que el calor solar se refleje en la región del infrarrojo cercano al contrario de ser absorbido. Los óxidos de metal dopados que tienen propiedades de baja emisividad, tales como el óxido de estaño dopado con flúor, se utilizan como la primer capa transparente. Los óxidos de metal tales como el óxido de estaño no dopado se utilizan como la segunda capa. No se describen combinaciones absorbentes del infrarrojo cercano.

EP 0-546-302-B1 publicada julio 16, 1997 y traspasada a Asahi Glass Co. Esta patente describe sistemas de recubrimiento para vidrios de control solar, tratados con calor (templados o doblados) que comprenden una capa de protección basada en un nitruro metálico. La capa de protección a las capas son utilizadas para recubrir la capa de control solar (para evitar que esta se oxide durante el tratamiento térmico). Como capa de control

solar, muchos ejemplos se proporcionan los cuales incluyen óxido de estaño dopado con antimonio o flúor. Sin embargo, la combinación específica de capas de SnO_2 dopadas de la presente invención que cumplen con el control solar, la baja emisividad y la anti iridiscencia sin caer en las enseñanzas de Gordon no se describen ni se ejemplifican.

EP 0-735-009-A1 es una solicitud de patente que fue publicada en febrero de 1996 y se traspasó a Central Glass Co. Esta solicitud de patente describe un cristal de vidrio que refleja el calor que tiene un recubrimiento multi capa que comprende un plato de vidrio y dos capas. La primer capa es un óxido metálico con alto índice de refracción basado en Cr, Mn, Fe, Co, Ni o Cu, la segunda capa es una película con más bajo índice de refracción basada en un óxido metálico tal como óxido de estaño. Las capas dopadas y las combinaciones de baja emisividad o absorbentes de NIR no se describen.

WO 98/11031 Esta solicitud de patente se publicó en Marzo 1998 y se traspasó a Pilkington PLC. Esta describe un vidrio de control solar de alto desempeño que comprende un sustrato de vidrio con recubrimientos que

comprenden una capa de absorción de calor y una capa de baja emisividad de óxido metálico. La capa de absorción de calor puede ser una capa de óxido metálico. Esta capa puede ser óxido de tungsteno, cobalto, cromo, hierro molibdeno, niobio o vanadio dopado o mezclas de estos. La capa de baja emisividad puede ser óxido de estaño dopado. En un aspecto preferido de la invención, una capa o capas supresoras de iridiscencia se incorporan bajo el recubrimiento que comprende una capa de absorción de calor y una capa de baja emisividad. Esta solicitud no describe o sugiere la combinación específica de capas de SnO_2 dopadas de la presente invención que cumplan con el control solar, la baja emisividad y la anti iridiscencia sin requerir unas subcapas del tipo "Gordon" para suprimir la iridiscencia o la reflexión del color.

Patente canadiense 2,193,158 describe una capa de óxido de estaño dopado con antimonio sobre el vidrio con una proporción molar de estaño a antimonio de 1:0,2 a 1:0,5 que reduce la transmisión de luz del vidrio.

Efectos dopantes en películas de óxido de estaño roseadas, por E. Shanthi, A. Banerjee y K.L. Chopra, Thin Solid Films Vol 88,1981 páginas 93 a 100 discuten los

efectos de los dopantes de antimonio, flúor, y antimonio-flúor sobre las propiedades eléctricas de las películas de óxido de estaño. Los artículos no describen ningunas propiedades ópticas de las películas de antimonio-flúor ni los efectos sobre la transmisión o el color reflejado.

Solicitud de patente británica GB 2,302,101 A

traspasada a Glaverbel describen un artículo de vidrio recubierto con una película de óxido de antimonio-estaño de al menos 400 nm que contiene una proporción molar de Sb/Sn de 0,05 a 0,5, con una transmitancia visible menor del 35%. Las películas se aplican mediante roseado acuoso CVD y están destinadas para aplicaciones de vidrio con privacidad. Recubrimientos que reducen la bruma también se enseñan como capas gruesas con bajas proporciones Sb/Sn las cuales tienen propiedades de baja emisividad así como también alta absorbancia solar. Esta también enseña que es posible proporcionar una o más capas de recubrimiento adicional para lograr ciertas propiedades ópticas deseables. Ninguna de estas propiedades diferentes de la de la bruma se mencionan. La solicitud no enseña nada acerca de capas delgadas, el uso de más de un dopante, o el control del color de la película.

Solicitud de patente británica GB 2,302,102 A

También traspasada a Glaverbel describe un sustrato de vidrio recubierto con capa de óxido Sn/Sb que contiene estaño y antimonio en una proporción molar que va de 0,01 a 0,5, dicha capa ha sido depositada mediante CVD, por medio de la cual el sustrato recubierto tiene un factor solar (coeficiente de ganancia de calor solar) de menos de 0,7. Los recubrimientos están destinados a aplicaciones en ventanas y tienen transmitancias luminosas entre 40 y 65% y grosores que varían de 100 a 500 nm. Los recubrimientos reducen la bruma se reivindican y la baja emisividad se puede impartir a los recubrimientos mediante una escogencia juiciosa de la proporción Sb/Sn. Como la solicitud previa, las enseñanzas de proporcionar una o más capas de recubrimiento adicionales para lograr ciertas propiedades ópticas deseables se menciona. También las capas de baja emisividad de óxido de estaño dopados con flúor se pueden depositar sobre capas de Sb/Sn o componentes de flúor que se pueden agregar a los reactivos Sb/Sn para dar películas de baja emisividad que contengan F, Sb y Sn. Los últimos dos métodos no fueron favorecidos por que el tiempo agregado y el costo de agregar una tercer capa y el hecho de que la emisividad de las películas de Sb/F

fuera elevado y no disminuido. No se encuentra mención del control del color o la neutralidad del color.

GB 2,200139, traspasada a Glaverbel enseña un método para depositar un recubrimiento mediante la aplicación por roseado de soluciones que contienen precursores de estaño, compuestos que contienen flúor y al menos otro dopante seleccionado del grupo de antimonio, arsénico, vanadio, cobalto, zinc, cadmio, tungsteno, telurio o manganeso.

Previamente, los fabricantes de vidrio han manejado transporte de calor a través de ventanas mediante el uso de recubrimientos absorbentes y/o reflejantes, tintes para vidrio, y películas post aplicadas. La mayoría de estos recubrimientos y las películas son diseñadas para controlar solo una porción del espectro del calor solar, bien sea el NIR, es decir el componente de infrarrojo cercano del espectro electromagnético que tiene longitudes de onda en el rango de 750-2500 nm o el componente infrarrojo del espectro electromagnético que tiene una longitud de onda en el rango de 2,5-25 micrómetros. Se ha diseñado un producto para controlar el espectro de calor completo, sin embargo las películas de

metal / dieléctricas chisporroteadas se apilan mientras son efectivas, tienen durabilidad limitada y deben ser protegidas y selladas en la sección central de una unidad de vidrio aislada multicristal (IGU). Lo que se necesita es una película o combinaciones de película de control solar total que pueda ser fácilmente aplicada mediante deposición piro lítica durante la operación de elaboración del vidrio que produce un artículo que tiene una transmisión visible aceptable, refleja o absorbe el NIR, refleja el IR medio, y es neutra o cercana a neutro en color.

Las anteriores referencias solas o en combinación no enseñan o sugieren la combinación específica de capas SnO_2 dopadas de la presente invención que cumplen con el control solar, la baja emisividad y la anti iridiscencia sin requerir una sobre capa tipo "Gordon" .

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un vidrio de control solar mejorado que tiene una transmisión de luz visible aceptable, absorbe luz de longitud de onda del infrarrojo cercano (NIR) y refleja luz infrarroja de

rango medio (baja emisividad o E bajo) junto con un color preseleccionado dentro del espectro visible de luz reflejada que se puede controlar a un color específico o se puede hacer esencialmente incolora ("neutra" como se definió anteriormente). También se proporciona un método de producir el vidrio de control solar, recubierto, mejorado. El recubrimiento del vidrio mejorado es un recubrimiento de óxido de estaño con varios dopantes y modificadores de bruma en capas específicas del recubrimiento. Una capa es una capa absorbente de energía solar (NIR) que comprende óxido de estaño que tiene un dopante tal como antimonio. Otra capa en el recubrimiento de óxido de estaño es una capa de control de baja emisividad capas de reflejar su luz infrarroja de rango medio y que comprende óxido de estaño que tiene dopantes de flúor y/o fósforo. Una capa supresora de color iridiscente separada como se describe en la técnica anterior tal como la capa "Gordon" no es generalmente necesaria para lograr una apariencia neutra (incolora) para la luz reflejada del vidrio recubierto, sin embargo una capa supresora iridiscente u otras capas se pueden combinar con el recubrimiento de óxido de estaño multicapa proporcionado mediante la presente invención. Si se desea, se pueden utilizar capas de control solar

múltiples y/o de emisividad baja múltiples. La capa NIR y la capa de baja emisividad son porciones separadas de una película de óxido de estaño simple ambas capas están compuestas de óxido de estaño dopado. Un método de producción del vidrio del control solar recubierto también se proporciona. Además, la presente invención controla o cambia el color de la luz transmitida a través de la adición de aditivos de color a la capa NIR. Sorprendentemente el flúor dopante que produce una película de óxido de estaño sin color funciona como un aditivo de color cuando se agrega como un dopante adicional a la capa NIR y modifica el color de la luz transmitida a través de la película NIR. También se proporcionan dopantes que reducen la bruma en capas específicas de recubrimiento de óxido de estaño.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las figuras 1 a 4 y 8 a 15 describen una sección transversal de un vidrio recubierto que tiene diferente número de capas o películas en diferentes secuencias de De apilados para la capa de óxido de estaño sobre un sustrato de vidrio. Las figuras 5 y 6 describen gráficamente el control solar logrado con películas

dopadas de antimonio a varias concentraciones de dopante y varios grosores de película sobre cristales de vidrio, es decir, un cristal sencillo de vidrio, o sobre unidades de vidrio aisladas (IGU) que son un compuesto de al menos dos cristales de vidrio. La figura 7 describe el espectro del color en términos de la Comisión Internacional de L'Exclairage (C.I.E.) con las coordenadas X y Y y el color específico lograble con varias grosores de películas y concentraciones de dopante. La traducción al ingles para el C.I.E. es Internacional Comisión on Illuminations. La figura 15 muestra los valores de reducción de bruma para recubrimientos de óxido de estaño de la presente invención con y sin aditivos reductores de bruma en la capa NIR, 28. Las figuras 16, 17, 18 y 19 describen gráficamente los datos desarrollados en los ejemplos.

OBJETOS DE LA INVENCION

Un objeto de la invención es preparar un artículo transparente con control reflejado controlado (a un color neutral como se definió aquí), que absorberá radiación solar con longitud de onda del infrarrojo cercano (NIR) y reflejará calor infrarrojo de rango medio (baja

emisividad) que comprende vidrio que tiene recubrimiento de óxido de estaño compuesto de dos capas de películas delgada que contienen SnO_2 dopado con aditivos que reducen la bruma o dopantes en al menos una de las capas. Otro objeto es la aplicación de las capas mediante técnicas de deposición de vapor químico a presión atmosférica (CVD), o mediante otros procesos tales como el roseado de solución o vaporizado / sublimado de líquidos / sólidos que se pueden utilizar. El método preferido de la aplicación para esta invención es presión atmosférica CVD que utiliza precursores de líquido vaporizado. Otro objeto es proporcionar múltiple control solar y/o capas de baja emisividad junto con otras capas en combinación con el control solar o la capa de baja emisividad. Otro objeto es proporcionar una película de control solar o combustión de películas que pueden ser fácilmente aplicadas mediante deposición piro lítica durante la operación de elaboración del vidrio que produce un artículo que tiene una transmisión visible aceptable, refleja o absorbe el NIR, refleja el IR medio (bajo-E), y es neutra o casi neutra en color, cuya producción es un objeto de la presente invención. Otro objeto de la invención es controlar el color de la luz transmitida independientemente del color de la luz

reflejada mediante la adición de aditivos de color en la capa NIR.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION Y LAS MODALIDADES
PREFERIDAS

El control solar y el vidrio recubierto de baja emisividad se producen al depositar sobre un sustrato Transparente calentado al menos dos capas, una capa de baja emisividad que comprende una película de SnO_2 que contiene flúor y/o fósforo dopante y una capa que absorbe NIR que comprende una película de SnO_2 que contiene como dopante antimonio, tungsteno, vanadio, hierro, cromo, molibdeno, niobio, cobalto, níquel o mezclas de estos. Esta combinación se ha encontrado como efectiva para controlar las porciones solar y de calor radiante del espectro electromagnético de tal forma que un recubrimiento de ventana con estas películas tendrá propiedades grandemente mejoradas.

Las propiedades de control solar son típicamente expresadas en términos de coeficiente de ganancia de calor solar (SHGC) y valor -U. El SHGC es una medida de la ganancia de calor solar total a través de un sistema

de ventana con relación a la radiación solar incidente, mientras que el valor $-U$ (U) es el coeficiente de transferencia de calor total para la ventana. El SHGC del vidrio recubierto es primariamente dependiente del grosor y el contenido de antimonio de la película absorbadora de NIR (ver figura 5 y 6) mientras que el valor $-U$ depende principalmente de la emisividad de la película y de la construcción de la ventana. El SHGC medido en el centro del vidrio puede variar desde aproximadamente 0,40 a 0,80 mientras que los valores de U medidos en el centro del vidrio pueden variar desde aproximadamente 0,7 - 1,2 para un cristal sencillo recubierto con las películas preferidas de la modalidad preferida. En una unidad de vidrio aislada (IGU) el SHGC disminuye a $\sim 0,30$ con valores de U tan bajos como aproximadamente 0,28.

Tanto el color reflejado como el transmitido del vidrio recubierto de la presente invención se pueden controlar. Además la cantidad de luz visible transmitida a través del vidrio recubierto se pueden controlar entre aproximadamente 25-80% al controlar el grosor del NIR y la las películas de baja emisividad y la concentración de dopante en la película NIR. El color transmitido, es decir el color de la luz transmitida a través del vidrio

recubierto se puede controlar separadamente del color reflejado mediante la adición de una cantidad efectiva de color de un aditivo de color a la capa de NIR del recubrimiento. El color reflejado puede variar desde casi neutro a rojo, amarillo, azul o verde y se pueden controlar al variar el grosor de película y el contenido de dopante de las capas. Sorprendentemente, la neutralidad del color como se definió aquí se pueden lograr por el color reflejado sin la necesidad de una capa anti iridiscente. Aunque los índices de refracción del NIR y las películas de baja emisividad son diferentes, el color reflejado no depende del fenómeno de interferencia clásico originalmente descubierto por Gordon (Patente estadounidense 4,1887,336). El color reflejado observado es inesperadamente controlado mediante la combinación de absorción y reflexión lograda mediante la capa NIR (absorción) y la reflexión lograda mediante la capa o capas de baja emisividad. La absorción de la capa de NIR puede ser controlada mediante la variación del grosor de su capa SnO_2 y la concentración del dopante en la capa NIR, usualmente antimonio. La reflectancia de la capa de baja emisividad se puede controlar al variar el grosor de su capa SnO_2 y la concentración del dopante en la capa de baja emisividad,

usualmente flúor. La capa de baja emisividad compuesta de SnO_2 que contiene un dopante de flúor fósforo es alguna veces abreviada allí como TOF o TOP mientras que la capa NIR de SnO_2 cuando esta contiene un dopante de antimonio es algunas veces abreviada aquí como TOSb.

La modalidad preferida de esta invención utiliza un recubrimiento de óxido de estaño que tiene una capa de óxido de estaño dopada con flúor (TOF) como la capa de baja emisividad con una capa de óxido de estaño dopada con antimonio (TOSb) COMO LA CAPA DE NIR y con un aditivo que reduce la bruma en al menos una de las capas preferibles en la capa depositada directamente sobre el vidrio. Las películas TOF y su proceso de deposición sobre el vidrio son conocidas en la técnica y denominadas como películas de baja emisividad. La película absorbidora de NIR es también una película de SnO_2 pero contiene un dopante diferente que la capa de baja emisividad. El dopante de la capa de NIR es preferiblemente antimonio aunque el dopante puede ser un elemento seleccionado del grupo que consiste de antimonio, tungsteno, vanadio, hierro, cromo, molibdeno, niobio, cobalto, níquel y mezclas de estos. Una mezcla de uno o más dopantes se puede utilizar en la capa NIR, sin

embargo la capa de baja emisividad debe contener un dopante de baja emisividad que imparte conductividad significativa a la capa tal como el flúor o el fósforo, aunque otros dopantes se pueden utilizar en combinación con el dopante de baja emisividad. En razón a que la baja emisividad y las capas NIR de la presente invención utilizan ambas SnO_2 como matriz de óxido metálico que contiene un dopante, el NIR y las capas de baja emisividad son preferiblemente parte de una película simple que tiene un gradiente de dopante o capas que tienen diferentes dopantes. Una película simple que utiliza un gradiente dopante es descrita en la figura 3 como película 16. En la película 16 existe un gradiente de dopante con el dopante NIR que tiene una concentración mayor que el o los otros dopantes en una superficie de la película, bien sea la superficie 18 a la 22, y el dopante de baja emisividad que tiene una mayor concentración que los otros dopantes en la superficie de la película. Esto da como resultado un cambio o gradiente en las concentraciones del NIR y los dopantes de baja emisividad entre la superficie 18 y la superficie 22. En algún punto intermedio 20 entre la superficie 18 y la superficie 22 la concentración del dopante NIR cambia de ser del dopante de mayor concentración en un lado del punto 22 a

no ser ya el dopante de mayor concentración sobre el otro lado del punto 22. La figura 8 muestra la película de bajo e, 10, por encima de la película NIR 12, la película NIR 12 en la figura 8 tiene un gradiente de concentración para el dopante NIR en la película de óxido de estaño con una concentración inferior del dopante más cercano a la película de bajo e 10. El vidrio recubierto de la figura 9 es similar a la estructura mostrada en la figura 8 con la excepción de que el gradiente de concentración del dopante NIR, usualmente antimonio, es mayor cerca de la película de bajo e 10 y menos cerca al sustrato. La película 12 es diferente que la película 16 mostrada en la figura 3 y que la película 12 es una película NIR mientras que la película 16 tiene tanto propiedades de NIR como de bajo e y contiene tanto un dopante de bajo e como un dopante NIR con un gradiente de concentración para el dopante de bajo e y un gradiente de concentración para el dopante NIR. Las figuras 10, 11, 12 y 13 muestran la capa NIR como dos películas distintas, 28 y 30. La película 28 se muestra más gruesa que la película 30 y el grosor total de la capa NIR es la suma del grosor de las películas 28 y 30 y debe estar en el rango de grosor establecido anteriormente para la capa NIR y preferiblemente de 80 a 300 nm. Las figuras 10 y 11, las

películas 28 y 30 son adyacentes una a la otra, mientras que las primeras 12 y 13, películas 28 y 30 están en lados opuestos de la película de bajo e 10. La concentración del dopante en la película 28 es preferiblemente diferente de la concentración del dopante en la película 30.

La figura 14 muestra una película de óxido de estaño bicapa depositada directamente sobre el sustrato de vidrio 14 con una capa baja 32 siendo una sección, 34 que tiene un aditivo que reduce la bruma y otra porción, 36 sin un aditivo que reduzca la bruma, mientras que la capa superior, 10 es una capa de baja emisividad tal como la de óxido de estaño dopada con flúor.

La figura 15 muestra valores de reducción de bruma para recubrimientos de óxido de estaño de la presente invención con y sin aditivos que reducen la bruma en la capa NIR, 32. Se muestran 4 sustratos de vidrio que tiene cada uno una capa NIR con óxido de estaño dopado con antimonio, 32, aproximadamente 2400 angstroms de grosor inmediatamente por debajo de una capa de bajo e dopada con flúor, 10 cada una de aproximadamente 10000 angstroms de grosor. En el vidrio recubierto a la izquierda, la

bruma fue 1,13% contra 0,72% cuando el TFA se agregó a la capa NIR mostrada de segunda desde la izquierda. Continuando desde la derecha en la figura 15, la bruma y del recubrimiento bicapa 32 y 10, es 0,84 cuando retenida durante la deposición de los primeros 550 angstroms (aproximadamente) de la capa NIR, contra una bruma de 0,70 mostrada en el vidrio recubierto con bicapa lejos a la derecha en el cual el TFA pero sin agua estaba presente entre los precursores que depositaron los primeros 550 angstroms de la capa NIR 32.

La modalidad preferida de esta invención utiliza una película dopada con antimonio como la película NIR. Tal película se puede depositar mediante un número de técnicas que incluyen pirolisis de roseado, PVD y métodos CVD. La pirolisis de roseado es conocida y descrita en las patentes tales como la Patente Canadiense 2,193,158. Los métodos CVD para depositar películas SnO_2 con y sin dopantes y los precursores químicos para formar películas SnO_2 que contienen dopantes son bien conocidos y descritos en las patentes estadounidenses 4,601,917, y 4,265,974. Se prefiere una deposición CVD de las capas SnO_2 que contienen dopantes de acuerdo con métodos conocidos directamente sobre una línea de manufactura de

vidrio flotante exterior de o dentro de la cámara de vidrio flotante que utiliza técnicas de deposición en línea convencionales y precursores químicos como se enseña en la patente estadounidense 4,853,257 (Henery). Sin embargo las películas de SnO_2 que contienen dopantes se pueden aplicar como capas sobre vidrio que utilizan otros procesos tales como roseado en solución o vaporizado / sublimado de líquido / sólidos a presión atmosférica.

Cuando la aplicación es mediante roseado de solución los mismos precursores SnO_2 y dopantes son disueltos en un solvente no reactivo adecuado y aplicados mediante técnicas de roseado conocidas a la cinta de vidrio Caliente a presión atmosférica. Los solventes adecuado para la aplicación de roseado de solución como se enseña en la solicitud de Patente Canadiense 2,193,158 incluyen alcoholes tales como etanol e isopropanol, cetonas tales como acetona y 2-butanona, y ésteres tales como etil acetato y butil acetato. El método preferido de aplicación para esta invención es presión atmosférica CVD que utiliza precursores de líquido vaporizados. El proceso es muy responsable con los sistemas de deposición en línea existentes comercialmente. Los precursores de

las modalidades preferidas son económicos de aplicar, posibilitarán largos tiempos de recubrimiento, reducirán la frecuencia de los sistemas de limpieza y deberán ser capaces de ser utilizados con poca o ninguna modificación con los equipos de recubrimiento en línea de flotación de vidrio existente.

Los recubrimientos funcionan mediante una combinación de reflexión y absorción. La película de baja emisividad refleja un calor de infrarrojo medio en la región de 2,5-25 micrómetros del espectro mientras que la película de absorción NIR absorbe calor primariamente en la región de 750-2500 nm. Mientras no se pueda ligar de esta manera, la teoría mediante la cual nosotros contamos con este efecto es aquella en la región NIR, la longitud de onda de plasma (pl-la longitud de onda donde la película de baja emisividad cambia de un transmisor a un reflector de energía ligera) para que la película de baja emisividad caiga en la región NIR. En el área alrededor del PL, la absorción de NIR es la mayor para la película de baja emisividad y cuando se combina con la película de absorción NIR, tiene lugar una absorbancia incrementada. Las películas de absorción NIR de nuestras modalidades preferidas también son semiconductoras dopadas y de esta

forma tienen propiedades reflectivas en el infrarrojo medio. Esta reflexión acoplada con la película de baja emisividad la reflexión de la película de baja emisividad le da una reflectancia de calor total mayor en el infrarrojo medio.

Preferiblemente el SnO_2 es pirolíticamente depositado sobre el vidrio que utiliza un precursor de estaño, especialmente un compuesto precursor de órgano estaño tal como el tricloruro de monobutilestaño (MBTC), dicloruro de dimetilestaño, de acetato dibutilestaño, tricloruro de metil estaño o cualquiera de los precursores conocidos para deposición CVD de SnO_2 tal como aquellos descritos en la US 4,601,917 incorporado aquí como referencia. A menudo tales compuestos de órgano estaño utilizados como precursores para deposición pirolítica de SnO_2 contienen estabilizadores tales como el etanol. Preferiblemente la concentración de estabilizadores es menor del 1% con el fin de reducir riesgos de fuego cuando entra en contacto el vidrio caliente con tales químicos en la presencia de oxígeno. Los precursores para el dopante en la capa NIR (antimonio, tungsteno, vanadio, hierro, cromo, molibdeno, niobio, cobalto y níquel) son preferiblemente haluros

tales como tricloruro de antimonio, sin embargo los alkóxidos, ésteres, acetilacetatos, y carbonilos se pueden utilizar también. Otros precursores adecuados para el dopante y el SnO_2 son bien conocidos por aquellos expertos en la técnica. Los precursores adecuados y las cantidades para el dopante de flúor en la capa SnO_2 de baja emisividad son descritos en la patente estadounidense 4,601,917 e incluyen ácido trifluoroacético, etiltrifluoroacetato, fluoruro de amonio, y ácido fluorhídrico. La concentración de dopante de baja emisividad es usualmente menor del 30% con concentración preferida de dopante de baja emisividad del 1% al 15% en peso del precursor dopante basados en el peso combinado del precursor dopante y el precursor de estaño. Esto generalmente correlaciona a una concentración de dopante en la película de bajo e desde el 1% al 5% con base en el peso del óxido de estaño en la película de bajo e.

En nuestras modalidades preferidas, las propiedades dependen del grosor de las capas de baja emisividad y absorbente así como también el contenido de antimonio de la película absorbente (NIR). El grosor de la película de baja emisividad puede variar desde 200-450 nm con 320 nm

siendo el más preferido. Las películas absorbentes de NIR preferidas se pueden depositar de una manera similar en las películas de baja emisividad que utilizan tales métodos como se describen en la patente estadounidense 4,601,917. Los precursores de órgano estaño para el SnO_2 se pueden vaporizar en aire u otros gases portadores adecuados que contienen una fuente de O_2 en las concentraciones precursoras de 0,25-4,0 mol% (0,5-3,0 mol% la más preferida). Las concentraciones de precursor de SnO_2 son expresadas aquí como un porcentaje con base en los moles del precursor y las moles del gas portador. Las concentraciones preferidas del precursor dopante NIR van desde 1% a aproximadamente 20% (2,5% a 7,5% más preferidas y 3,0% a 6% mayor mente preferidas) y son calculadas utilizando el peso del precursor dopante y el peso del precursor SnO_2 . Particularmente Preferido es el dopante de antimonio que utiliza tricloruro de antimonio como el precursor en aproximadamente 2% a aproximadamente 8% en peso con aproximadamente 4% en peso siendo particularmente preferido. Esto correlaciona a un porcentaje de masa de antimonio similar en la película de NIR de óxido de estaño.

El vidrio recubierto de la presente invención es descrito en las figuras. La figura 1 muestra las películas en sección transversal. El grosor de la película puede variar desde 200 a 450 nm para la película de baja emisividad (ítem 10) y para la película NIR (ítem 12) va de 800 a 300 nm. El grosor preferido es 250 a 350 nm para la película de baja emisividad y 200 a 280 nm para la película NIR. La mayormente preferida es 280 a 320 nm para la película de bajo e y 220-260 nm para las películas NIR. Utilizando películas de las modalidades preferidas, los vidrios recubiertos con control solar pueden ser producidos con un color azul neutro el cual se define aquí como vidrio recubierto que tiene predominantemente luz reflejada dentro de los valores de coordenadas de cromaticidad C. I. E. De x entre 0,285 y 0,310 y y entre 0,295 y 0,325. La definición del azul neutro se muestra en la figura 7 mediante el área dentro del cuadro etiquetado como color azul neutro. Como se muestra en la figura 7, en los ejemplos 15, 20 y 22, el color controlado o preseleccionado reflejado cercano a color neutro pero ligeramente hacia el lado amarillo del neutro se puede producir (valores x de hasta 0,325 y valores y de hasta 0,33), pero tales sombras

esencialmente neutras o ligeramente amarillas de color reflejado no son atractivas a los consumidores.

La figura 2 muestra las dos películas o capas en la secuencia opuesta a aquella mostrada en la figura 1. La figura 2, la película de baja emisividad esta más cercana al vidrio 14 que la película NIR 12. La figura 3 muestra el NIR y las capas de baja emisividad integradas en una película SnO_2 simple 16 que tiene un gradiente dopante dentro de la película 16. La película 16 tiene una preponderancia de un dopante (por ejemplo el dopante de baja emisividad, flúor) en la superficie superior, 18, lejos del vidrio 14 y una preponderancia del otro dopante (por ejemplo el dopante NIR tal como antimonio) en la superficie de la película 22 más cercana al vidrio. La concentración del dopante cambia desde la superficie 18 a la superficie 22, de tal forma que un dopante cambie de mayor de 50% de los dopantes en la superficie 18 a aproximadamente 0% en la superficie 22. En un punto intermedio 20, por debajo de la superficie superior 18, el dopante predominante en el punto en la película cambia del dopante predominante en la superficie 18 al dopante predominante de la superficie 22. Bien sea el dopante NIR o el dopante de baja emisividad (flúor) pueden ser

dopantes predominantes en la superficie 18 siendo el otro dopante el dopante predominante en la superficie 22. La figura 4 describe un vidrio recubierto que tiene capas adicionales 24 y 26 además de una capa de baja emisividad 10 y una capa NIR 12. Las capas adicionales 24 y 26 pueden ser capas adicionales de baja emisividad y/o NIR u otras capas convencionales utilizadas para recubrir vidrio tales como una capa "tinting". Por ejemplo la 12 puede ser una capa NIR (por ejemplo estaño dopado con antimonio), la 10 una capa de baja emisividad (estaño dopado con flúor) y la 24 otra capa NIR. La 26 puede ser otra capa de baja emisividad o alguna otra capa convencional. La concentración del dopante cuando se utiliza más de una capa de baja emisividad puede ser igual o diferente y el grosor de cada una de las capas de baja emisividad también puede ser igual o diferente. De manera similar, cuando mas de una capa NIR se utiliza, la concentración del dopante y la selección del dopante (antimonio, tungsteno, vanadio, hierro, cromo, molibdeno, niobio, cobalto y níquel) pueden ser iguales o diferentes y el grosor de cada capa NIR puede ser igual o diferente. De manera general el dopante para la capa NIR se ha discutido aquí principalmente en términos del antimonio, se debe entender que el dopante en la capa NIR puede

seleccionarse del grupo que consiste de antimonio, tungsteno, vanadio, hierro, cromo, molibdeno, niobio, cobalto, níquel y mezclas de estos. De manera similar, en la modalidad de la capa degradante de la invención como se describe en la figura 3, el dopante predominante en la superficie NIR en la superficie 18 o la de 22 se puede seleccionar del grupo que consiste de antimonio, tungsteno, vanadio, hierro, cromo, molibdeno, niobio, cobalto, níquel y mezclas de estos, siendo solo esencial que el dopante de bajo e, por ejemplo flúor, sea el dopante predominante en la superficie opuesta. Combinada con una capa de gradiente puede encontrarse una o mas capas NIR o de baja emisividad tales como las capas 10 y 12 en las figuras 1 a 3 y/o otras capas convencionales.

El agua se utiliza preferiblemente para acelerar la deposición de la película de SnO_2 sobre el vidrio como se enseña por medio de la patente estadounidense 4,590,096 (Lindner) y utilizada en concentraciones de ~0,75 a 12,0 mol% basado en agua en la composición de gas.

Otra modalidad de esta invención es la reducción de la bruma de película. La bruma se debe a la dispersión de la luz incidente cuando esta golpea una superficie. Esta

puede ser originada por irregularidades de la superficie debido al gran tamaño de los cristalitos, un amplio rango de tamaño de cristalitos y/o partículas embebidas a la superficie de la película. También se puede originar por vacíos (huecos) en la película debido a la volatilización de un subproducto intermedio tal como NaCl. Las películas depositadas por medio de esta invención tienen brumas que son predominantemente originadas por irregularidades de la superficie. La bruma se reduce mediante la inclusión o exclusión juiciosa de ciertos aditivos en el proceso de recubrimiento bien sea en la interfase vidrio-película o en la interfase D de la película bicapa. Al controlar la rugosidad dentro de las capas de películas de esta manera, la rugosidad y de esta forma la bruma de la capa superior en el recubrimiento de óxido de estaño bicapa se reduce. Esta es una mejora sobre la técnica anterior que obtiene reducción de bruma mediante la adición de una capa auxiliar sobre la parte superior de la capa funcional. El solo propósito de la capa auxiliar de la técnica anterior es nivelar la superficie irregular de la capa funcional mediante el llenado en áreas entre picos de cristalitos y valles.

Uno de estos aditivos reductores de rugosidad es el flúor bien sea en forma inorgánica como el HF o en una forma orgánica como el ácido trifluoracético (TFA) o etil trifluoroacetato por ejemplo. Otras fuentes de flúor adecuadas para reducción de bruma son el ácido difluoroacético, el tri y el penta c de antimonio, y el etil trifluoroacetoacetato. Cuando el flúor está presente en todo o parte de la infracubierta TOSb el tamaño del cristalito se disminuye significativamente y se reduce la bruma total de la película. Las micrografías SEM muestran que el tamaño de los cristalitos de la cubierta superior se ha afectado al reducir el tamaño de los cristalitos de la infracubierta. Otros Aditivos que se han encontrado como efectivos en la reducción de la bruma son ácidos tales como el acético, fórmica, propiónico, metanosulfónico, butírico, y sus isómeros, ácido nítrico y nitroso. La bruma también se puede reducir mediante la exclusión de ciertos aditivos tales como el agua. Cuando el agua no esta presente durante la deposición de las primeras pocos cientos de angstroms de la infracubierta, se reduce el tamaño total de los cristalitos. La bruma también se puede reducir al combinar uno o más de los aspectos anteriores. Si el TFA se incluye en el proceso de deposición cuando se está excluyendo agua, se reduce

la bruma total de la película. Por ejemplo, cuando el agua se remueve de la deposición de los primeros 50-60 nm de la capa TOSb, la morfología de la película total se reduce y los valores de bruma de $\sim 0,8\%$ se logran. Si el TFA se agrega y el agua se excluye a la deposición de los primeros 50-60 nm de la capa TOSb, se registran efectos de morfología similares y valores de bruma.

El flúor, cuando se agrega como un dopante dentro de la película de óxido de estaño, disminuye la emisividad e incrementa la conductibilidad de la película. Sin embargo, esta no esta funcionando como tal un dopante tradicional en esta invención cuando esta se agrega a la capa dopada de antimonio del recubrimiento de óxido de estaño. Esta funciona en la capa dopada de antimonio como un modificador del tamaño del cristalito del óxido de estaño dopado con antimonio como se manifestó en la reducción de la bruma de la película total (medida en un brumómetro y confirmada mediante micrografías SEM). El incremento en la resistencia de la película con el incremento asociado en emisividad, mostrados en los resultados de la tabla 3 confirma la función del flúor agregado a la capa de óxido de estaño dopada con antimonio (TOSb). Cuando el flúor este presente en la

capa TOSb la emisividad de resultante de la capa combinada se incrementa, no disminuyendo como se esperaría si esta funcionara como un dopante. Mientras no se desee que se una a la explicación, se cree que el flúor puede preferencialmente ligarse a los sitios de antimonio removiendo efectivamente de esta manera ambos dopantes en la película y de esta manera se incrementaría la emisividad de la película total.

Otra Modalidad de la invención proporciona la capacidad de cambiar el color transmitido del vidrio recubierto. El color transmitido se refiere al color presidido por un observador en el lado opuesto del vidrio recubierto desde la fuente de luz que se está observando, mientras el color reflejado es el color percibido por un observador sobre el mismo lado de la fuente de luz que esta siendo observada. La luz transmitida se puede efectuar al agregar dopantes adicionales a las películas NIR. Como se explicó previamente, la capa NIR contiene un dopante seleccionado de grupo que consiste de antimonio, tungsteno, vanadio, hierro, cromo, molibdeno, niobio, cobalto y níquel. El color de la luz transmitida a través de la capa NIR se puede cambiar al agregar un dopante adicional diferente entonces el primer dopante en la capa

NIR y seleccionado del grupo que consiste de tungsteno, vanadio, hierro, cromo, molibdeno, niobio, cobalto, níquel o combinaciones de mas de un dopante adicional a la capa NIR. El aditivo de bruma, flúor, puede también efectuar color transmitido. Como se muestra en los ejemplos 40-43, la adición del precursor del flúor, tal como ácido trifluoracético (TFA) a una solución precursora NIR tal como $\text{SbCl}_3/\text{MBTC}$, produce una película cuyo color transmitido es gris contra un color transmitido azul por una capa de óxido de estaño dopada con antimonio sin dopante de flúor. El aditivo tiene poco o ningún efecto sobre la luz reflejada y de esta manera, un vidrio recubierto se puede producir teniendo una luz reflejada que es diferente a su luz transmitida.

Los dopantes en la capa NIR tal como el vanadio, níquel, cromo, y los aditivos de color no tradicionales tales como el ácido trifluoroacético (TFA) se pueden agregar a los precursores TO:Sb en 1-5 en peso% (basados en el peso total del precursor y aditivos) para efectuar cambios de color transmitido en la construcción de la película final mientras que no se afectan significativamente la neutralidad del color reflejado total.

Las modalidades preferidas de nuestra invención serán ejemplificadas por medio de los siguientes ejemplos. Un experto en la técnica se dará cuenta que variaciones menores por fuera de las modalidades establecidas aquí no se aparten del espíritu y alcance de esta invención.

La mayoría de las modalidades preferidas en este momento, para obtener un vidrio recubierto con propiedades de bajo e y NIR con color reflejado en neutro provenientes de un recubrimiento de óxido de estaño compuesto de solo dos capas, sin importar la bruma, se describen en los ejemplos 1 a 30.

Una capa es una película de 3000 Å de grueso TO:F (óxido de estaño dopado con flúor) en combinación con aproximadamente una capa de 2400 Å TO:Sb (óxido de estaño dopado con antimonio) sobre vidrio. El grosor de la película para la capa TO:F puede variar desde ~2800-3200 Å y aún lograr el resultado sorprendente del color reflejado neutro. La concentración de flúor puede variar desde ~1-5 atómico %. El grosor de la película TO:Sb puede variar desde ~2200-2600 Å con una concentración de antimonio desde ~ 3-8% y aún lograr el resultado

sorprendente de un color reflejado neutro para el vidrio recubierto. Dentro del grosor preferido y las variaciones de concentración del dopante de la presente invención, se puede producir un vidrio recubierto con control solar que tenga una capa NIR y una capa debajo e y que tenga un color neutro-azul para la luz reflejada es decir un vidrio recubierto que tenga luz reflejada predominantemente dentro del C.I.E. los valores de coordenadas de cromaticidad de x entre 0,285 y 0,310 y y entre 0,295 y 0,325 como se muestran en la figura 7 mediante un cuadro etiquetado como color neutro-azul.

Todos los valores SHGC y U en las tablas se han determinado utilizando la aproximación de bandas simple del programa Windows 4.1 NFRC. El uso de aproximaciones de multibanda más precisas (archivos de datos espectrales requeridos) mejorarán el SHGC aproximadamente 14 %.

Los valores de tristímulos C.I.E. para los colores reflejados y transmitidos de los artículos recubiertos se pueden calcular de acuerdo con el estándar ASTM E 308, con C iluminante utilizado como el iluminante estándar. Para este estándar ASTM E 308, el color del objeto se puede especificar con una de varias diferentes escalas.

La escala utilizada para los artículos recubiertos en esta dimensión es la C.I.E. 1931 coordenadas de cromaticidad x y y . Uno puede fácilmente trasladarse a la C.I.E. 1976 L^* , a^* , b^* con la escala de color opuesto al utilizar las siguientes ecuaciones:

$$x = X/(X+Y+Z)$$

$$y = Y/(X+Y+Z)$$

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}]$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]$$

Donde X , Y , y Z son los valores de tristímulos C.I.E. del artículo recubierto, y X_n , Y_n , y Z_n , son 98,074, 100000, y 118232, respectivamente, para un C iluminante estándar. Desde los valores L^* , a^* , b^* , el índice de saturación del color, c^* , se puede calcular mediante la ecuación $c^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$. Un índice de saturación de color de 12 o menor es considerado neutro.

La definición de color neutro-azul para luz reflejada, es decir vidrio recubierto que tiene luz reflejada predominantemente dentro de los valores de coordenadas cromáticas C.I.E. de x entre 0,285 y 0,310 y

y entre 0,295 y 0,325 como se muestra en la figura 7 mediante un espacio etiquetado color neutro-azul se correlaciona con C.I.E. 1976 L^* , a^* , b^* , de 37,85, -1,25, -5,9 y 39,62, -2,25, 1,5.

Una conversión de muestras sigue:

Ejemplo 40 (Tabla 3)

5,5% $SbCl_3$

300/240 (F/Sb/Vidrio)

$X = 9,797$

$Y = 9,404$

$Z = 12,438$

$x = 0,310$

$y = 0,297$

$L^* = 36,751$

$a^* = 4,624$

$b^* = -3,466$

$C^* = 5,778$

Las propiedades de control solar de las ventanas de vidrio se han evaluado y la proporción de la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos de América utiliza un sistema de proporción Energy Star. Una

proporción Energy Star de la Región Central de los Estados Unidos requiere un factor de proporción de 0,40 o inferior y un SHGC la proporción de 0,55 o inferior. Una proporción Energy Star para la Región del Sur en los Estados Unidos requiere una proporción de factor U de 0,75 o inferior y una proporción SHGC de 0,40 o inferior. El vidrio recubierto que tiene los recubrimientos NIR y debajo e de la presente invención y cuando se incorpora dentro de las ventanas de diseño convencional logra unas proporciones Energy Star para la región central y/o del Sur. Por ejemplo una ventana de diseño de corredera de 3 pies de ancho por 4 pies de alto y que tenga un valor de absorción de estructura de 0,5 según la proporción de National Fenestration Rating Council (NFRC) y ensamblado con un vidrio de control solar recubierto de la presente invención que tenga una película NIR y una película de bajo e dentro de los rangos preferidos para un color neutro-azul logra un SHCG de menos de 0,40 y unos valores U de menos de 0,64 para una construcción de vidrio monolito con un valor de estructura U de 0,7 o menos y logra un SHGC de menos de 0,38 y un valor U de menos de 0,48 para una construcción de unidad de vidrio aislado (IGU) hecho de vidrio claro de 2,5 mm, un espacio de aire de 0,5 pulgadas y recubrimientos de bajo NIR sobre la

superficie número 2 del vidrio externo y un marco de valor U de 1,0 o menos.

Los ejemplos sustancialmente mostrarán unas capas de SnO_2 dopadas de un mínimo de 2, un vidrio recubierto para control solar excelente que puede ser producido teniendo un color reflejado preseleccionado. Las tablas 1, 2 y 3 presentan los datos mientras que las figuras 5 y 6 muestran gráficamente como las propiedades solares del vidrio recubierto varían con las concentraciones de dopante y el espesor de la película principalmente de la película de NIR. La figura 7 gráfica el x y y de las coordenadas de cromaticidad C.I.E. de una selección representativa de vidrio recubierto de los ejemplos 1 a 30. como se ve en la figura 7, las combinaciones específicas de los espesores de película tanto para películas de baja emisividad y NIR y concentraciones de dopantes específicos pueden ser utilizadas para producir vidrios de control solar recubiertos con cualquier color deseado para reflejar luz desde la superficie recubierta del vidrio, tal como rojo, verde, amarillo, azul o sombreados del mismo o un color azul neutral. Es particularmente sorprendente que el color azul neutral puede ser logrado con un NIR y unas capas de baja

emisividad pero sin una capa anti iridiscente tal como se enseña en Gordon.

Mientras que las características de la presente invención pueden ser logradas con solamente dos capas, una capa NIR y una capa de baja emisividad, las modalidades multicapas están dentro del alcance y contenido de la invención. Las multicapas pueden adicionalmente ser capas NIR y/O de baja emisividad u otras capas funcionales o decorativas. Las modalidades multicapas incluyen TOSb//TOF/TOSb/vidrio o TO/TOSB/TOF/vidrio con el TO siendo justamente una película de óxido de estaño. Cuando múltiples capas de NIR o de baja emisividad son usadas, con las concentraciones del dopante o la selección del dopante en cada película NIR o de baja emisividad no requiere ser la misma. Por ejemplo cuando dos capas NIR son usadas en combinación con por lo menos una capa de baja emisividad, una capa NIR puede tener un nivel bajo de dopante de antimonio (por ejemplo 2,5%) para dar alguna reflectancia en el rango IR remedio y una capa puede tener un nivel más alto (>5%) para dar una absorbancia NIR. Los términos capa y película son usados generalmente aquí de manera intercambiable en la disposición de una película de

gradiente ilustrada en la figura 3 en la cual una porción de la película se refiere se llama como una capa que tiene una concentración de dopantes diferente que es la concentración de dopante de otra capa de la película. En e método de hacer vidrios recubiertos de la presente invención como se demuestra en los ejemplos, el vidrio está en contacto secuencialmente con unos precursores que contienen portadores de gas. De acuerdo a lo anterior el vidrio puede tener un recubrimiento sobre él cuando este está en contacto una segunda vez con unos precursores que contienen portadores de gas. Por lo tanto el término "vidrio de contacto" se refiere sea a un contacto directo o a un contacto con uno o más recubrimientos previamente depositados sobre el vidrio. Las mejores maneras de practicar la reducción de la bruma en los aspectos de reducción de bruma de esta invención se describen en los ejemplos 40 a 43 y 48 a 61. Loa resultados se resumen en las tablas 3, 4 y 5.

Ejemplos 1 a 30

Un sustrato de vidrio de 2,2 mm de grueso (sílice de nitrato de sodio), de 2 pulgadas de lado cuadrado, fue calentado en un bloque caliente entre 605 a 625 grados C. El sustrato fue posicionado 25 mm por debajo de

la sección central de una boquilla de recubrimiento del tubo concéntrico vertical. Un gas portador de aire seco fluye a una velocidad de 15 litros por minuto (l/min) de un calentado a 160°C y pasado a través de un vaporizador de pared caliente vertical. Una solución de recubrimiento líquida que contenía aproximadamente 95% el peso de tricloruro de monobutil estaño y aproximadamente 5% en peso de tricloruro de antimonio fue alimentada al vaporizador por medio de una bomba de jeringa a un flujo de volumen designado para dar 0,5 moles% de órgano estaño en concentración en la composición de gas. Una cantidad de agua también fue alimentada dentro del motorizador a un flujo designado para dar 1,5% en moles de vapor de agua en la mezcla de gas. La mezcla de gas se le permitió tocar sobre el sustrato de vidrio a una velocidad de cara de 0,9 m/s durante ~6,1 segundos resultando en la deposición de una película de anti de óxido de estaño dopado con antimonio de aproximadamente 240 nm de gruesa. Inmediatamente después, una segunda mezcla de gas fue usada que consiste de una composición precursora de 95% en peso de tricloruro de monobutilestaño y 5% en peso de ácido trifluoroacético, junto con agua en las mismas concentraciones y de gas portador usado antes al deposito de la capa de SnO_2 dopada con antimonio. Esta segunda

mezcla de gas se le permitió chocar contra el sustrato recubierto durante ~6,7 segundos. Una película de ~280 nm de óxido de estaño dopado con fluoruro no depositado. La película bicapa tenía color azul claro en transmisión y reflexión. Las propiedades ópticas fueron medidas sobre un espectro fotómetro UV/VIS/NIR y la resistencia de lámina fue medida sobre una probeta de cuatro puntos estándar. El coeficiente de ganancia de calor solar, el valor U y la transmisión visible por el centro del vidrio fue calculado usando el programa Windows 4.1 Windows 4,1 desarrollado por Lawrence Berkeley National Laboratory, Windows y Daylight Group, Building Technologies Program, Energy and Environmental División. La cromaticidad C.I.E. x y y y de las coordenadas de color fueron calculadas usando el ASTM E308-96 para los datos de reflectancia visible entre 380 y 770 nm y el tristímulo y los valores tristímulo para el iluminante C. Los resultados del análisis para esta película aparecen en la tabla 1, número 19. El procedimiento de este ejemplo fue repetido 29 veces adicionales con concentraciones de precursores químicos y los tiempos de deposición variaron para poder producir muestras de vidrio recubierto que tuvieran diferentes espesores para las capas de NIR y de baja emisividad y diferentes

concentraciones de dopante. Los resultados se dan en la tabla 1.

Ejemplos 31 a 38

El procedimiento del ejemplo 1 fue repetido, excepto que el orden de alimentación de vapor fue invertido. La película de óxido de estaño dopado con flúor fue depositada primero durante aproximadamente 8 segundos seguido por la película de óxido de estaño dopado con antimonio durante aproximadamente 6 segundos. La película resultante tenía ~540 nm de gruesa y estaba compuesta de una capa de baja emisividad (TOF) de cerca de 300 nm y una capa NIR (TOSb) de aproximadamente 240 nm y tenía una apariencia similar y un color de reflexión de luz (color azul neutral) como en la película del ejemplo 19. Los resultados del análisis aparecen en la tabla 2, número 31. El procedimiento de este ejemplo es repetido 7 veces adicionales con concentraciones de precursores químicos y tiempos de deposición variados para poder producir muestras de vidrio recubierto que tuvieran diferentes espesores para las capas de NIR y de baja emisividad y diferentes concentraciones de dopante. Los resultados se presentan en la tabla 2.

Ejemplo 39.

El procedimiento del ejemplo 1 fue repetido pero esta vez utilizando tres muestras de alimentación del precursor. La composición de la tercera mezcla fue de 90% peso de tricloruro de monobutilestano, 5% en peso de ácido trifluoroacético, y 5% en peso de tricloruro de antimonio. Una película gradiente fue depositada depositando primero solamente el precursor de óxido de estaño dopado con antimonio del ejemplo 1 para el 70% del tiempo requerido para depositar 240 nm. Luego el precursor mezclado dopado con flúor /antimonio fue iniciado. Ambas mezclas de precursor continuarían durante un 20% del tiempo total de deposición en el cual el punto de la mezcla de precursor de antimonio se detuvo. El precursor mezclado de antimonio /fluor continuó durante un 10% restante del tiempo total de deposición para la película de antimonio de 240 nm. En este punto, la alimentación del precursor de película de óxido de estaño dopado con flúor se inició. Ambas alimentaciones continuaron durante 20% del tiempo total requerido para depositar 300 nm de óxido de estaño dopado con flúor. La alimentación de precursor mezclado de antimonio /fluor se

detuvo y el precursor de estaño dopado con flúor continuo durante el tiempo de deposición restante para la película dopada con flúor. La capa de recubrimiento de gradiente resultante es azul clara en color transmitido y reflejado ($x = 0,292$, $Y = 0,316$) un SHCG = 0,50, Un valor $U = 0,6$ y una transmisión visible de alrededor de 45%. Como se muestra en la figura 3, la superficie 22 de la película gradiente 16 tendría esencialmente 100% de dopante de antimonio mientras que la superficie 18 tendría esencialmente 100% de dopante de flúor con un gradiente en concentración de dopante entre las superficies 18 y 22 y todo dentro de una matriz de película de SnO_2 .

Ejemplo 40 a 43

El procedimiento del ejemplo 1 fue usado en los ejemplos 40 a 43. La composición de recubrimiento para la capa NIR en los ejemplos 41 y 43 esta va compuesta de un precursor de un flúor, antimonio y precursor de estaño hecho agregando SbCl_3 y TFA a MBTC. Este precursor contenía 0 a 5% el peso de TFA, 5,2 a 5,5% de en peso de SbCl_3 , y el resto en MBTC, y fue co alimentado con agua dentro del segundo vaporizador. El gas portador usado para el segundo vaporizador fue aire seco a una velocidad

de 15 l /min. El precursor de flúor /antimonio /estaño fue agregado a una velocidad de 0,5% en moles del flujo de gas portador total, el agua fue agregada a una velocidad de 1,5 moles% total del flujo de gas portador, y la temperatura del vaporizador fue mantenida a 160° C. Un sustrato de vidrio de sustrato de sodio /cal viva /sílice de dos pulgadas de lado cuadrado y 2,2 mm de grueso fue precalentado sobre un bloque calentador entre 605 a 625° C. El bloque calentador y el sustrato fueron entonces movidos a una posición directamente por debajo de la boquilla de recubrimiento vertical, con el sustrato estando 25 mm por debajo de la boquilla de recubrimiento. Vapores de F/Sb/Sn/H₂O del segundo vaporizador fueron entonces dirigidos sobre el sustrato de vidrio, depositando una capa de recubrimiento de óxido de estaño dopada con antimonio que contenía flúor en los ejemplos 41 y 43. La velocidad del gas portador fue de 0,9 m/s y el espesor de la película de óxido de estaño dopada fue de ~ 240 nm. Los productos intermedios de reacción y los vapores del precursor que no reaccionaron fueron eliminados del sustrato a una velocidad de 18 l/min. Después de que los recubrimientos de óxido de estaño dopado en flúor y antimonio fueron depositados, la válvula de la boquilla de recubrimiento fue cambiada del

segundo alimentador de vaporizador a primera alimentación de vaporizador. Los vapores MBTC / TFA /H₂O de la primera alimentación del vaporizador fueron entonces dirigidos sobre el sustrato, depositando una capa de óxido de estaño dopada con flúor directamente encima del subrecubrimiento de óxido de estaño de antimonio/flúor. La velocidad del gas portador fue del 0,9 m/s y el espesor de la película del óxido de estaño dopada con flúor fue de aproximadamente 300 nm. Las películas bicapa en los ejemplos 41 y 43 (contenían tanto F y Sb en el subrecubrimiento NIR) fueron de color gris claro en color transmitido y neutral el color reflejado. En los ejemplos 40 y 42 esencialmente reproducen los ejemplos 41 y 43 respectivamente pero sin flúor en la capa de subrecubrimiento NIR. Las propiedades fueron medidas y los resultados aparecen en la tabla 3. Los resultados muestran como el flúor, como un aditivo en la capa NIR, actúan como un modificador del color lo mismo que un reductor de bruma para tanto el color reflejado como el color transmitido. Los colores transmitidos, T_{vis} , x y y, de las películas hechas con los dopantes TFA y Sb en la capa NIR, ejemplos 41 y 43, son más neutrales en el color reflejado y más grises en el color transmitido que aquellos que solamente contienen Sb como dopante en la

capa NIR de óxido de estaño dopada con antimonio en los ejemplos 40 y 42. Más aún, la capa NIR dopada con antimonio con una cantidad efectiva de color de dopante de flúor tiene una mayor transmisión de luz visible (incremento en T_{vis} de 54,5 a 58,5 en el ejemplo 41 contra el ejemplo 42 con algún nivel de dopante de antimonio).

TABLA 3

Resumen de Propiedades de las Películas Bícapa TOSb/TOF

Ejemplo #	40	41	42	43
Composición	F/Sb/G	F/Sb-F/G	F/Sb/G	F/Sb/-F/G
% SbCL ₃	5,5	5,2	5,2	5,36
% de aditivo	0 TFA	5 TFA	0TFA	2,5 TFA
Espesor Nm	300/240	300/240	300/240	300/240
% Asol	45,5	35,7	41,8,	39,1
% Tsol	45,0	54,2	48,2	50,6
% Rsol,1	9,5	10,1	10,0	10,3
% Rsol,2	8,0	8,9	8,4	8,7
% Tvis	50,9	58,5	54,5	55,6
% Rvis,1	9,4	10,1	10,4	10,3
% Rvis,2	8,0	9,0	8,5	9,0
% Tuv	40,1	41,1	41,6	39,8
S. R,	11,9	13,7	11,8	12,5
Emis-cal	0,12	0,13	0,11	0,12

Vidrio L #	6235	6236	6237	6238
SHGCC	0,53	0,60	0,55	0,57
" IG	0,45	0,52	0,47	0,49
Uc	0,72	0,73	0,72	0,72
" IG	0,27	0,28	0,27	0,27
Tvis c	0,51	0,59	0,55	0,56
" IG	0,46	0,53	0,50	0,51
Rl x	0,310	0,296	0,302	0,303
Rl y	0,297	0,313	0,299	0,306
% Rvis	9,4	10,1	10,4	10,3
Tvis x	0,294	0,308	0,297	0,304
Tvis y	0,308	0,315	0,310	0,314
% Bruma	2,22±0,18	1,60±0,29	2,34±0,19	1,72±0,26

Los ejemplos 44 y 47 demuestran la deposición de películas con las siguientes composiciones: TOF/TOSb (baja concentración de Sb)/TOSb (alta concentración de Sb)/Vidrio, TOF/TOSb (alta concentración de Sb)/TOSb (baja concentración de Sb)/Vidrio, TOSb (bajo Sb)/TOF/TOSb (alta concentración de Sb)/Vidrio, y TOSb (alto Sb)/TOF/TOSb (baja concentración de Sb)/Vidrio.

Ejemplo 44

El procedimiento del ejemplo 1 fue repetido con la excepción de que la temperatura del vidrio fue de alrededor de 610° C y la concentración de los reactivos estuvo alrededor de 0,63% en moles en el aire que fluye a una velocidad de 20 litros por minuto. Cerca de 400 Å de óxido de estaño dopado con antimonio fue depositado primero a partir de una solución de recubrimiento líquida compuesta de cerca de 10% en peso de tricloruro de antimonio y aproximadamente 90% de tricloruro de monobutilestaño. Luego enseguida, una segunda capa de cerca de 2000 Å de óxido de estaño dopado con antimonio a partir de una solución de recubrimiento líquida compuesta de 3,25% de tricloruro de antimonio y 96,75% de tricloruro de monobutilestaño fue depositada. Una tercera capa compuesta de cerca de 3000 Å de óxido de estaño dopado con flúor fue depositada a partir de una solución que contenía 5% en peso de ácido trifluoroacético y 95% en peso de tricloruro de monobutilestaño. La película resultante pareció que tenía un color azul verde claro para la luz reflejada y un color azul claro para la luz transmitida. Las propiedades de la película fueron medidas como se describió en el ejemplo 1. La transmisión

de luz visible fue deL 64% y el SHGC fue calculado como 0,56. Las coordenadas x y y para el color de luz reflejada fueron 0,304 y 0,299, respectivamente, poniendo la película en el cuadrante de color azul neutral del espacio de color C.I.E. como se definió anteriormente.

Ejemplo 45

El procedimiento del ejemplo 44 fue repetido, pero esta vez las capas TOSb fueron depositadas en orden e inverso (algunas veces referido aquí como construcción inversa). La película resultante tenía un color reflejado en rojo azul con coordenadas de color de (x) 0,330 y (y) 0,293, respectivamente. Una transmisión visible del 59% y un SHGC de 0,54 fueron obtenidos. Cualquier experto en la materia podrá darse cuenta que las capas TOSb pueden ser de diferentes espesores y concentraciones que las descritas aquí y todavía están dentro del alcance de la invención.

Ejemplo 46

El procedimiento del ejemplo 44 fue repetido, pero en este ejemplo la secuencia de deposición de la capa de

óxido de estaño dopada con flúor y el 3,25% de la capa de solución de tricloruro de antimonio fueron invertidas. La película resultante tenía una transmisión visible de alrededor de 62%, un SHGC de 0,55, y un color reflejado azul rojo neutral caracterizado por coordenadas de color (x) 0,311 y (y) 0,311.

Ejemplo 47

El procedimiento del ejemplo 45 fue repetido, pero en este ejemplo la secuencia de deposición de la capa de óxido de estaño dopada con flúor y la capa de solución con 10,0% de tricloruro de antimonio fueron invertidas. La película resultante tenía una transmisión visible de alrededor de 57%, un SHGC de 0,53 y un color reflejado verde claro caracterizado por coordenadas de color (x) 0,308 y (y) 0,341. Cualquier versado en la materia podrá darse cuenta que las capas de TOSb pueden ser de espesores diferentes y concentraciones diferentes que las descritas aquí y todavía están dentro del alcance de la presente invención.

Ejemplo 48

El procedimiento del ejemplo 41 fue repetido con los siguientes cambios. La composición de recubrimiento precursora para la capa de NIR estaba compuesta de 5% en peso de TFA, 4,35% en peso de SbCl_3 , y el resto de MBTC. El gas portador usado para la vaporización fue aire seco a una velocidad de 20l/min. El precursor del flúor/antimonio/estaño fue agregado a una velocidad de 1,5% en moles del total del flujo del gas portador, el agua fue agregada a una velocidad de 7,5% en moles del total del flujo del gas portador, y la temperatura del vaporizador fue mantenida a 160° C. Un sustrato de vidrio de nitrato de sodio-cal viva-sílice con dos pulgadas de lado cuadrado y un espesor de 2,2 mm fue precalentado sobre el bloque calentador a 640°C. Los vapores del precursor fueron dirigidos sobre el sustrato de vidrio a una velocidad de aproximadamente 1,2 m/s y una película de óxido de estaño que contenía flúor y antimonio de aproximadamente 240 nm fue depositada a una velocidad de 1200 Å /seg. Inmediatamente después de esta deposición, la capa de óxido de estaño dopada con flúor ~ 300 nm fue depositada la misma velocidad a partir de una composición de vapor de 1,5% en moles de TFA/MBTC (5% en peso de TFA

Y 95% en peso de MBTC), 7,5% de moles de vapor de agua y el resto aire. La película bicapa tenía un color reflejado azul verde y tenía un valor de bruma de 1,20% según se midió en un brumo metro Gardner.

Ejemplo 49

El procedimiento del ejemplo 48 fue repetido pero el agua fue omitida a partir de las corrientes de vapor para la deposición de la primera ~300 a 600 Å de la primera capa de óxido de estaño que contiene flúor y antimonio. La película resultante tenía una bruma medida de 0,97%, un 20% de reducción con respecto al ejemplo anterior.

Ejemplo comparativo 50

El procedimiento del ejemplo 40 fue repetido con los siguientes cambios. La composición de recubrimiento precursora para la capa NIR estaba compuesta de 6,75% en peso de SbCl_3 y el resto en MBTC. El gas portador usado para la vaporización fue aire seco a una velocidad de 20 l/min. El precursor de antimonio / estaño fue agregado a una velocidad de 1,5% en moles del flujo total de gas portador, el agua fue agregada a una velocidad de 7,5% en

moles del flujo total de gas portador, y la temperatura del vaporizador fue mantenida en 160°C. Un sustrato de vidrio de nitrato de sodio-cal viva-sílice de dos pulgadas de lado cuadrado y 2,2 mm de grueso fue el precalentado sobre un bloque calentador a 648°C. Los vapores del precursor fueron dirigidos sobre el sustrato de vidrio a una velocidad de aproximadamente 1,2 m/s y la película de óxido de estaño dopada con antimonio de aproximadamente 240 nm fue depositada a una velocidad de ~1200 Å/seg. Inmediatamente después de esta deposición, una capa de óxido de estaño dopada con flúor de aproximadamente 300 nm fue depositada a la misma velocidad de a partir de la composición de vapor de 1,5% en moles de TFA /MBTC (5% en peso de TFA y 95% en peso de MBTC), vapor de agua 7,5% en moles de vapor de agua y el resto aire. La película bicapa era azul verde en color reflejado y tenía un valor de bruma de 1,34% según se midió en un brumo metro Gardner.

Ejemplo 51

El procedimiento del ejemplo 50 fue repetido pero el agua fue omitida a partir de la corriente de vapor para la deposición de la primera capa de óxido de estaño

dopada con antimonio de ~ 300 a $600 \text{ \AA}$. La película resultante tenía una bruma media de $0,90\%$, un 33% en reducción con respecto al ejemplo anterior.

Ejemplo 52

El procedimiento del ejemplo 51 fue repetido pero con 5% en peso de TFA agregado a la solución precursora para la deposición de la primera capa de óxido de estaño dopada con antimonio de aproximadamente 300 a $600 \text{ \AA}$. La película resultante tenía una bruma medida de $0,83\%$, un 38% de reducción con respecto a la bruma en el ejemplo 50.

Ejemplo 53

El procedimiento del ejemplo 50 fue repetido pero el 5% en peso de TFA fue agregado a la solución precursora para la deposición de la primera capa de óxido de estaño dopada con antimonio. La película bicapa resultante tenía una bruma medida de $1,17\%$.

Ejemplo 54

El procedimiento del ejemplo 40 fue repetido con los siguientes cambios. La composición de recubrimiento precursora para la capa NIR estaba compuesta de 6,75% en peso de SbCl_3 y el resto MBTC. El gas portador usado para la vaporización fue aire seco a una velocidad de 20 l/min. El precursor de antimonio / estaño fue agregado a una velocidad de 1,5% en mole del flujo total del gas portador, el agua fue agregada a una velocidad de 1,5% en moles del flujo del total de gas portador, y en la temperatura el vaporizador fue mantenida a 160°C . Un vidrio de nitrato de sodio-cal viva-silíceo de dos pulgadas de lado cuadrado y 2,2 mm de espesor fue precalentado sobre un bloque calentador a 663°C . Los vapores del precursor fueron dirigidos sobre el sustrato de gas a una velocidad de aproximadamente 1,12 m/s y la película de óxido de estaño dopada con antimonio de aproximadamente 240 nm fue depositada a una velocidad de $\sim 1050 \text{ \AA} / \text{seg}$. Inmediatamente después de esta deposición, una capa de óxido de estaño dopada con flúor de aproximadamente 300 nm fue depositada a la misma velocidad a partir de la composición de vapor de 1,5% en moles de TFA/MBTC (5% en peso de TFA y 95% en peso de

MBTC), 1,5% en moles de vapor de agua y el resto aire. La película bicapa tenía un color azul verde en color reflejado y tenía un valor de bruma de 1,13% según se midió en un brumo metro Gardner.

Ejemplo 55

El procedimiento del ejemplo 54 fue repetido pero el agua fue omitida de la corriente de vapor durante la deposición de la primera capa de óxido de estaño dopada con antimonio de aproximadamente 300 a 600 Å. La película resultante tenía una mediada de bruma de 0,90%, un 20% de reducción con respecto al ejemplo anterior.

Ejemplo 56

El procedimiento del ejemplo 55 fue repetido pero 5% en peso de TFA fue agregado a la solución precursora durante la deposición de la primera capa de óxido de estaño dopada con antimonio de ~ 300 a 600 Å. La película resultante tenía una medida de bruma de 0,70%, un 23% de reducción con respecto al ejemplo anterior.

Ejemplo 57

El procedimiento del ejemplo 54 fue repetido pero el 5% en peso de TFA fue agregado a la solución precursora usado para la deposición de la primera capa de óxido de estaño dopado con antimonio. La película bicapa resultante tenía una medida de bruma de 0,72% un 36% de reducción con respecto a la medida de bruma en el ejemplo 54.

Los siguientes ejemplos ilustran la bruma obtenida cuando la película bicapa es depositada en orden inverso.

Ejemplo 58

El procedimiento del ejemplo 31 fue repetido con los siguientes cambios. La composición de recubrimiento precursora para la subcapa estaba compuesta de 5,0% en peso de TFA y 95% en peso de MBTC. El gas portador usado por la vaporización fue aire seco a una velocidad de 20 l/min. La solución precursora fue agregada a una velocidad de 1,5% en moles del flujo total del gas portador, el agua fue agregada a una velocidad de 1,5% en

moles del flujo total de gas portador, y la temperatura del vaporizador fue mantenida 160°C. Un sustrato de vidrio de nitrato de sodio-cal viva-sílice de dos pulgadas de lado cuadrado y 2,2 mm de espesor fue precalentado sobre un bloque calentador a 663°C. Los vapores precursores fueron dirigidos sobre el sustrato de vidrio a una velocidad de aproximadamente 1,2 m/s y una película de óxido de estaño dopada con fluoruro de ~300 nm fue depositada a una velocidad de ~ 1050 Å /seg. Inmediatamente después de esta deposición, una capa de óxido de estaño dopada con antimonio de ~ 240 nm fue depositada a la misma velocidad a partir de la composición de vapor de 1,5% en moles de SbCl_3 /MBTC (6,75% peso de SbCl_3 y 93,25% en peso de MBTC), 1,5% en moles de vapor de agua y el resto aire. La película bicapa resultante tenía un azul neutral en el color reflejado y tenía un valor de bruma de 0,68% según se midió en un brumo metro Gardner.

Ejemplo 59

El procedimiento de ejemplo 58 fue repetido, pero 5% en peso de TFA fue agregado a la solución precursora usada para la deposición de la primera capa de óxido de

estaño dopada con antimonio. La película bicapa resultante tenía un azul neutral en el color reflejado y tenía un valor de bruma de 0,67%.

Ejemplo 60

El procedimiento del ejemplo 54 fue repetido, pero 2,9% en peso de ácido acético fueron agregados a 5,75% en peso de SbCl_3 /MBTC de solución precursora usada para la deposición de la primera capa de óxido de estaño dopada con antimonio. La película bicapa resultante tenía una zona neutral en el color reflejado y tenía un valor de bruma de 0,95%.

Ejemplo comparativo 61

El procedimiento del ejemplo 60 fue repetido, pero sin ácido acético en la solución precursora. La película bicapa resultante tenía una azul neutral en el color reflejado y un valor de bruma de 1,37%. Los resultados de los ejemplos 48 a 61 se dan en las tablas 4 y 5.

Tabla 4

Efectos de TFA y/o H₂O en la bruma de películas bicapa

Ejemplo #	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
Composición*	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	3	4
%SbCl ₃	4,35	4,35	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75	6,75
%TFA	5	5	0	0	5	5	0	0	5	5	0	5
1 ^o 30-60 nm	S	S	N	N	S	S	N	N	S	S	N	S
En descanso	S	S	N	N	N	S	N	N	N	S	N	S
H ₂ O/Sn	5	5	5	5	5	5	1	1	1	1	1	1
1 ^o 30-60 nm	S	N	S	N	N	S	S	N	N	S	S	S
En descanso	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Velocidad (Å/s)	~1200	~1200	~1200	~1200	~1200	~1200	~1050	~1050	~1050	~1050	~1050	~1050
Temperatura °C	640	640	648	648	648	648	663	663	663	663	663	663
% bruma	1,20	0,97	1,34	0,90	0,83	1,17	1,13	0,90	0,70	0,72	0,68	0,67

*Composición 1 = 300 nm TOF/240 nm TOSb/G 2 = 300 nm TOF/240 nm TOSb F/G 3 = 240 nm

TOSb/300 nm TOF/G 4 = 240 nm TOSb F/300 nm TOF/G

28

Tabla 5

**Efectos del ácido acético sobre la bruma en películas
bicapa**

Ejemplo #	60	61
*composición	2	3
%SbCl ₃	5,75	5,75
%HAc	2,9	0
1 ^{ro} 30-60 nm	S	N
En descanso	S	N
H ₂ O/Sn	1	1
1 ^{ro} 30-60 nm	S	S
En descanso	S	S
Velocidad (Å/s)	-1050	-1050
Temperatura °C	663	663
% bruma	1,37	0,95

- * Composición:
- 1 = 300 nm TOF/240 nm TOSb/G
 - 2 = 300 nm TOF/240 nm TOSb F/G
 - 3 = 240 nm TOF/300 nm TOF/G
 - 4 = 240 nm TOSb F/300 nm TOF/G

75

El silicio también puede funcionar como un aditivo reductor de bruma en la capa NIR de óxido de estaño adyacente al vidrio especialmente cuando se agrega a la presión superior de la capa NIR antes de la deposición de la capa baja E sobre la capa NIR. El precursor de sílice preferido es el tetrametil ciclotetrasiloxano (TMCTS). Un 33% en reducción de bruma fue obtenido cuando el TMCTS fue usado en el último subrecubrimiento de sección de aproximadamente 600 Å. Los ejemplos 62 y 63 y los resultados del mismo en la tabla 6 ilustran los efectos del sílice como un aditivo reductor de bruma en la capa de óxido de estaño dopada con antimonio.

Ejemplo 62

El procedimiento del ejemplo 1 fue repetido con los siguientes cambios. La composición de recubrimiento precursora para la capa NIR estaba compuesta de dos soluciones, una de 5,75% en peso de SbCl_3 con el resto en MBTCS alimentado a ambos vaporizadores y una solución líquida de tetrametilciclotetrasiloxano (TMCTS) alimentada solamente en el segundo vaporizador. El gas portador para la vaporización fue aire seco a una velocidad de 15 l/min. El precursor de antimonio/estaño

fue agregado a una velocidad de 0,5% en moles del flujo total del gas portador, el agua fue agregada en la sección de mezclado aguas arriba del recubridor a una velocidad de 1,5% en moles del flujo total del gas portador y la temperatura del vaporizador fue mantenida a 160° C. Cuando el TCMTS fue usado, este fue alimentado a una velocidad de 0,05% en moles. Un sustrato de vidrio de nitrato de sodio-cal viva- sílice de 2 pulgadas cuadradas y 2,2 mm de espesor fue precalentado sobre un bloque calentador a 663° C. Los vapores de la capa NIR fueron dirigidos sobre el sustrato de vidrio a una velocidad de aproximadamente 0,88 m/s y una película de óxido de estaño dotado con antimonio de aproximadamente 185 nm fue depositada a una velocidad de aproximadamente 55 nm/s. Inmediatamente después de esta deposición, una película de óxido de estaño dopada con antimonio que contenía sílice fue depositada del segundo vaporizador a la misma velocidad a un espesor de aproximadamente 61 nm. Esto fue seguido por una capa de óxido de estaño dopada con flúor de aproximadamente 298 nm que fue depositada desde el primer vaporizador a la misma velocidad de la composición de vapor de 0,5% en moles de TFA/MBTC (5% en peso de TFA y 95% en peso de MBTC), 1,5% en moles de vapores de agua y el resto aire. La película depositada tenía un azul

neutral en el color reflejado y tenía un valor de bruma de 0,81% según se midió sobre un brumómetro Gardner.

Ejemplo comparativo 63

El procedimiento del ejemplo 62 fue repetido excepto que la capa de óxido de estaño dopada con antimonio era de 223 nm de gruesa, ninguna capa que contenía sílice fue depositada, y la capa de TOF era de 291 nm. La película resultante tenía un valor de bruma de 1,20% según se midió en el brumómetro Gardner.

Tabla 6

Efectos del TMCTS sobre la bruma de las películas para control solar

Ejemplo #	62	63
Composición	TOF/TOSb-Si/TOSb/G	TOF/TOSb/G
%SbCl ₃	5,75	5,75
%TOSb	185	223
Mol TMCTS/mol Sn	0,1	0
TOSb-Si nm	61	0
TOF nm	298	291
Velocidad (Å/s)	~550	~550

Temperatura °C	663	663
% bruma	0,81	1,20

REIVINDICACIONES

1. Un vidrio para control solar recubierto de óxido de estaño que tiene una baja bruma de menor de cerca del 2,0% y tiene una capa de absorción solar NIR y una capa de baja emisividad dentro de dicho recubrimiento de óxido de estaño, comprende un sustrato de vidrio y un recubrimiento de óxido de estaño dopado que tiene por lo menos dos capas con una capa siendo una capa para absorción solar que comprende SnO_2 que contiene un dopante seleccionado a partir del grupo que consiste de antimonio, tungsteno, vanadio, hierro, cromo, molibdeno, niobio, cobalto, níquel y mezclas de ellos y otra capa que es una capa de baja emisividad que comprende SnO_2 que contiene un dopante seleccionado a partir del grupo fluoruro o fósforo y una porción de dicha capa de absorción solar tiene una rugosidad reducida que contribuye a reducir la rugosidad y la baja bruma para dicho recubrimiento de óxido de estaño.
2. El vidrio recubierto de la reivindicación 1 en donde el espesor de la capa de absorción solar

está entre 200 y 320 nm y el espesor de la capa de baja emisividad está entre 200 y 450 nm y en donde dicha porción de dicha capa de absorción solar que imparte una rugosidad reducida contiene una cantidad reductora de bruma de un aditivo reductor de bruma seleccionado a partir del grupo que consiste de flúor, y el producto de composición pirolítica de tetrametilciclotetrasiloxano, HF, ácido difluoroacético, ácido monofluoroacético, trifluoruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio, etil trifluoroacetato, acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido metanosulfónico, ácido butírico, isoisómeros, ácido nítrico y ácido nitroso.

3. El vidrio recubierto de la reivindicación 1 en donde el espesor de la capa de absorción solar NIR está entre 200 y 320 nm y el espesor de la capa de baja emisividad está entre 200 y 450 nm y la porción de dicha capa de absorción solar tiene una rugosidad reducida que comprende el producto de composición pirolítica de una mezcla anhidrosa

(seca) que contiene el precursor de estaño y el precursor de antimonio.

4. El vidrio recubierto de la reivindicación 1, en donde el espesor de la capa de absorción solar NIR está entre 200 y 320 nm y el espesor de la capa de baja emisividad está entre 200 y 450 nm y la porción de dicha capa de absorción solar que imparte una rugosidad reducida comprende entre 300 Å a 600 Å de espesor de la capa de absorción solar y está localizada sea adyacente a la interface entre la capa de absorción solar y la capa de baja emisividad o es la porción de la capa de absorción solar que está más cerca al sustrato de vidrio.
5. El vidrio recubierto de la reivindicación 2 en donde el espesor de la capa de absorción solar NIR está entre 200 y 320 nm y el espesor de la capa de baja emisividad está entre 200 y 450 nm y la porción de dicha capa de absorción solar que tiene una rugosidad reducida comprende entre 300 Å a 600 Å del espesor de la capa de absorción solar.

6. El vidrio recubierto de la reivindicación 1 en donde dicha capa de absorción solar está localizada más cerca al sustrato de vidrio que la capa de baja emisividad.

7. El vidrio recubierto de la reivindicación 1 en donde dicha capa de absorción solar tiene un espesor entre 220 y 260 nm, una concentración de dopante de antimonio que está entre 2,5% a 7% en peso de dicha capa de absorción solar con base en el peso del SnO_2 en dicha capa de absorción solar, y la capa de baja emisividad tiene un espesor entre 280 a 320 nm, una concentración dopante de flúor entre 1% a 5% en peso de dicha capa de baja emisividad con base en el peso de SnO_2 en dicha capa de baja emisividad.

8. El vidrio de la reivindicación 1 en donde la capa de absorción solar está recubierta directamente sobre el vidrio y la capa de baja emisividad está recubierta encima de la capa de control solar.



fin 84

dopante seleccionado a partir del grupo flúor o fósforo y una porción de dicha capa de absorción solar es un producto de descomposición pirolítica de un precursor del estaño, un precursor de antimonio y una cantidad reductora de bruma de un aditivo reductor de bruma seleccionado a partir del grupo que consiste de un precursor de flúor, tetrametilciclotetrasiloxano, HF, ácido difluoroacético, ácido monofluoroacético, trifluoruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio, trifluoroacetoacetato de etilo, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido metanosulfónico, ácido butírico y sus isómeros, ácido nítrico y ácido nitroso.

- 11.El vidrio de control solar recubierto de la reivindicación 3 en donde dicha capa de absorción solar tiene un espesor entre 200 a 320 nm, una concentración dopante de antimonio que está entre 2,5% a 7% en peso de dicha capa de absorción solar con base en el peso de SnO_2 en dicha capa de absorción solar, y la capa de baja emisividad tiene un espesor entre 200 a 450 nm, una concentración de dopante de flúor entre 1% a 5%

9. El vidrio de la reivindicación 1 en donde la capa de absorción solar es SnO_2 que tiene un dopante de antimonio dentro del rango de 3% a 6% en peso con base en el peso de óxido de estaño SnO_2 en la capa de control solar, la capa de control de baja emisividad es SnO_2 que tiene un dopante de flúor dentro del rango de 1% a 3% de dopante en peso con base en el peso de SnO_2 en la capa de baja emisividad y dicha porción de dicha capa de absorción solar que imparte rugosidad reducida contiene flúor en suficiente cantidad para elevar la conductividad de dicha porción de la capa de absorción solar.

10. Un vidrio de control solar recubierto con óxido de estaño que tiene una baja bruma y tiene una capa de absorción solar NIR y una capa de baja emisividad dentro de dicho recubrimiento de óxido de estaño, comprende un sustrato de vidrio y un recubrimiento de óxido de estaño dopado que tiene por lo menos dos capas con una capa siendo la capa de absorción solar que comprende O_2 dopado con antimonio y otra capa que es la capa de baja emisividad que comprende SnO_2 que contiene un

en peso de dicha capa de baja emisividad con base en el peso de SnO_2 en dicha capa de baja emisividad.

12. El vidrio recubierto de la reivindicación 1 en donde la capa de absorción celular está recubierta directamente sobre el vidrio y la capa de baja emisividad está recubierta encima de la capa de control solar.

13. El vidrio recubierto de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente un recubrimiento de película adicional al vidrio sea entre el sustrato de vidrio y el recubrimiento de óxido de estaño o por encima del recubrimiento de óxido de estaño.

14. Una película de óxido de estaño dopada con antimonio que contiene una cantidad reductora de bruma de un aditivo reductor de bruma seleccionado a partir del grupo que consiste de flúor y el producto de descomposición pirolítica de tetrametilciclotetrasiloxano, HF , ácido difluoroacético, ácido monofluoroacético,

trifluoruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio, trifluoroacetoacetato de etilo, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido metanosulfónico, ácido butírico y sus isómeros, ácido nítrico o ácido nitroso.

15. Una película de óxido de estaño dopada con antimonio que tiene una baja bruma que comprende un producto de descomposición pirolítica de una mezcla anhidrosa (seca) que contiene un precursor de estaño y un precursor de antimonio y una fuente de oxígeno.

16. Una película de óxido de estaño dopada con antimonio multicapa que tiene una baja bruma en donde la primera capa comprende un producto de descomposición pirolítica de una mezcla anhidrosa (seca) que contiene un precursor de estaño, un precursor de antimonio y una fuente de oxígeno, y la segunda capa es un producto de descomposición pirolítica de una mezcla que comprende un precursor de estaño, un precursor de antimonio, agua y una fuente de oxígeno.

17. Una película de óxido de estaño dopada con antimonio que tiene baja bruma producida por la descomposición pirolítica de una mezcla que contiene un precursor de estaño, un precursor de antimonio, una fuente de oxígeno y una cantidad reductora de bruma de un aditivo reductor de bruma seleccionado a partir del grupo que consiste de un precursor de flúor, un precursor de fósforo, tetrametilciclotetrasiloxano, HF, ácido difluoroacético, ácido monofluoroacético, trifluoruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio, trifluoroacetoacetato de etilo, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido metanosulfónico, ácido butírico y sus isómeros, ácido nítrico o ácido nitroso.

18. La película de óxido de estaño dopada con antimonio de la reivindicación 17 en donde el precursor de antimonio se selecciona a partir del grupo que consiste de tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, triacetato de antimonio, trietóxido de antimonio, trifluoruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio, y acetonato de antimonio.

19. El vidrio recubierto de la reivindicación 1 en donde cada una de las capas SnO_2 es una descomposición pirolítica de un precursor de estaño.
20. El vidrio recubierto de la reivindicación 19 en donde el precursor de estaño se selecciona a partir del grupo que consiste de tricloruro de monobutilestaño, tricloruro de metilestaño, dicloruro de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, y tetracloruro de estaño.
21. El vidrio recubierto de la reivindicación 1 en donde la capa de absorción solar está compuestas de por lo menos dos películas de absorción solar y el espesor total de las películas de absorción solar está formada por 80 a 320 nm.
22. El vidrio recubierto de la reivindicación 21 en donde la concentración de dopante en una de dichas películas de absorción solar es diferente que la concentración de dopante en la otra de dichas películas de absorción solar.

23. El vidrio recubierto de la reivindicación 1 en donde la capa de baja emisividad está compuesta de por lo menos dos películas de baja emisividad y el espesor total de las películas de baja emisividad está entre 200 a 450 nm.

24. El vidrio recubierto de la reivindicación 23 en donde la concentración de dopante en una de dichas películas de baja emisividad es diferente de la concentración de dopante en la otra de dichas películas de baja emisividad.

25. El vidrio recubierto de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente una cantidad modificadora de color transmitido de un dopante en dicha capa de absorción solar.

26. El vidrio recubierto de la reivindicación 25 en donde dicho dopante de modificación de color es flúor.

27. El vidrio recubierto de la reivindicación 1 que comprende adicionalmente flúor como un no

dopante, aditivo para efectuar rugosidad en dicha capa de absorción solar.

28. Un método para producir un vidrio recubierto de la reivindicación 1 que comprende secuencialmente tratar el vidrio con una temperatura de vidrio por encima de 400° C con:

Un primer gas portador que contiene una fuente de oxígeno, H_2O , un precursor de estaño y precursor dopante seleccionado a partir del grupo que consiste de tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, triacetato de antimonio, trietóxido de antimonio, trifluoruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio, o acetilacetonato de antimonio para formar por pirólisis una capa NIR que comprende SnO_2 que contiene un dopante de antimonio;

Un segundo portador anhidroso que comprende oxígeno, un precursor de estaño y un precursor dopante seleccionado a partir del grupo que consiste de tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, triacetato de antimonio, trietóxido de antimonio, trifluoruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio

o acetalacetonato de antimonio para formar por pirólisis una capa NIR que comprende Nb_2O_5 que contiene un dopante de antimonio para formar por pirólisis una capa NIR que comprende Sb_2O_3 que contiene un dopante de antimonio y tiene una rugosidad reducida que contribuye para reducir la bruma;

Un tercer gas portador que comprende gas que contiene una fuente de oxígeno, H_2O , un precursor de estaño y un precursor dopante seleccionado a partir del grupo que consiste de ácido trifluoroacético, etiltrifluoroacetato, ácido difluoroacético, ácido monofluoroacético, fluoruro de amonio, bifluoruro de amonio, y ácido hidrofúrico, para formar una capa de baja emisividad que comprende SnO_2 que contiene un dopante de flúor.

29. Un método para producir el vidrio recubierto de la reivindicación 1 que comprende secuencialmente tratar el vidrio a una temperatura de vidrio por encima de 400°C con:

Un primer gas portador que contiene una fuente de oxígeno, H_2O , un precursor de estaño y un precursor dopante seleccionado a partir del grupo que consiste de tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, triacetato de antimonio, trietóxido de antimonio, trifluoruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio, o acetalacetonato de antimonio para formar por pirólisis una capa NIR que comprende SnO_2 que contiene un dopante de antimonio;

Un segundo portador que comprende oxígeno, un precursor de estaño, un precursor dopante seleccionado a partir del grupo que consiste de tricloruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, triacetato de antimonio, trietóxido de antimonio, trifluoruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio o acetilacetonato de antimonio, y una cantidad reductora de bruma de un aditivo reductor de bruma seleccionado a partir del grupo que consiste de un precursor de flúor, tetrametilciclotetrasiloxano, HF, ácido difluoroacético, ácido monofluoroacético, trifluoruro de antimonio, pentafluoruro de antimonio, trifluoroacetoacetato de etilo, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido

metanosulfónico, ácido butírico y sus isómeros, ácido nítrico o ácido nitroso para formar por pirólisis una capa NIR que comprende SnO_2 que contiene un dopante de antimonio para formar por pirólisis una capa de NIR que comprende SnO_2 que contiene un dopante de antimonio y que tiene una rugosidad reducida que contribuye a reducir la bruma;

Un tercer gas portador que comprende gas que contiene una fuente de oxígeno, H_2O , un precursor de estaño y un precursor dopante seleccionado a partir del grupo que consiste de ácido trifluoroacético, etiltrifluoroacetato, ácido difluoroacético, ácido monofluoroacético, fluoruro de amonio, bifluoruro de amonio, y ácido hidrofluórico, para formar una capa de baja emisividad que comprende SnO_2 que contiene un dopante de flúor.

30.El método de la reivindicación 28 en donde dicho sustrato de vidrio está en contacto con el segundo gas portador antes que este esté en contacto con el primer gas portador.

31.El método de la reivindicación 28 en donde dicho sustrato de vidrio está en contacto con el segundo gas portador antes de que entre en contacto con el primer gas portador.

32.El método de la reivindicación 29 en donde dicho sustrato de vidrio está en contacto con el segundo gas portador antes de que este esté en contacto con el primer gas portador y el aditivo reductor de bruma es una selección distinta de tetrametilciclotetrasiloxano.

33.El método de la reivindicación 29 en donde dicho sustrato de vidrio está en contacto con el primer gas portador antes de que esté en contacto con el segundo gas portador y el aditivo reductor de bruma es tetrametilciclotetrasiloxano.

34.El método de la reivindicación 32 en donde dicho segundo gas portador es anhidroso.

35.El producto producido por el método de la reivindicación 28.

36.El producto producido por el método de la
reivindicación 29.

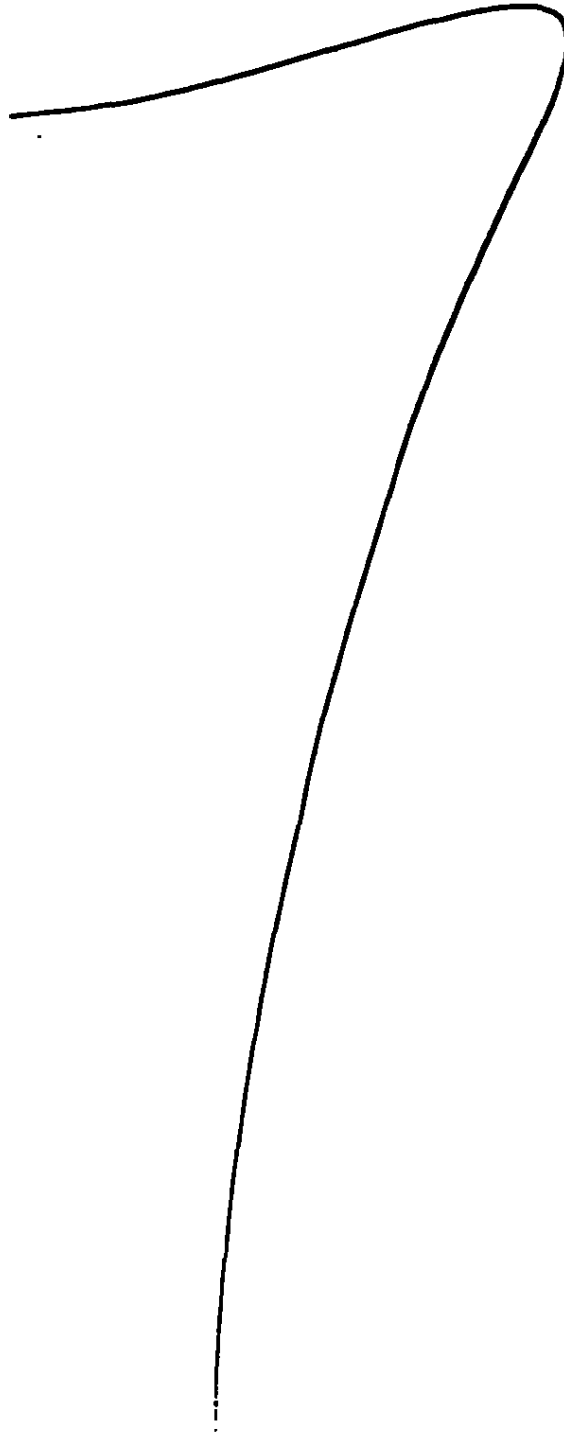


FIG. 1

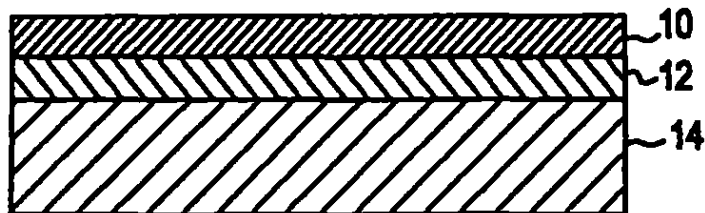


FIG. 2

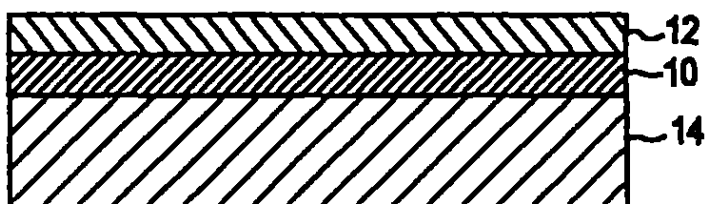


FIG. 3

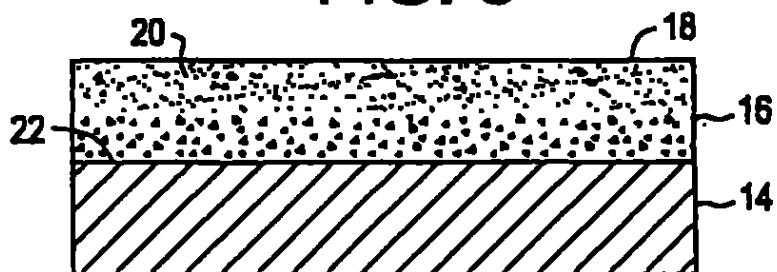


FIG. 4

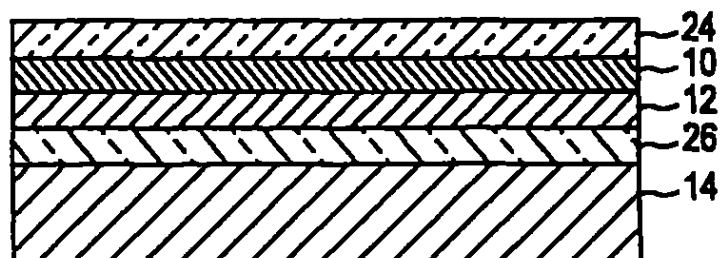


FIG. 5

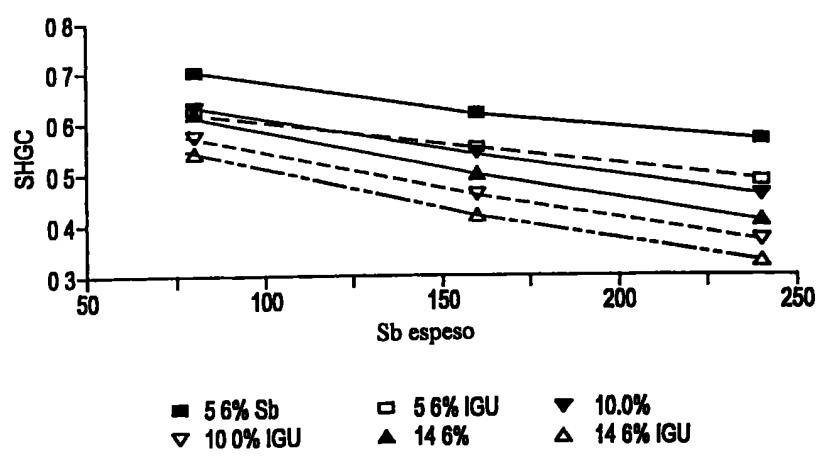
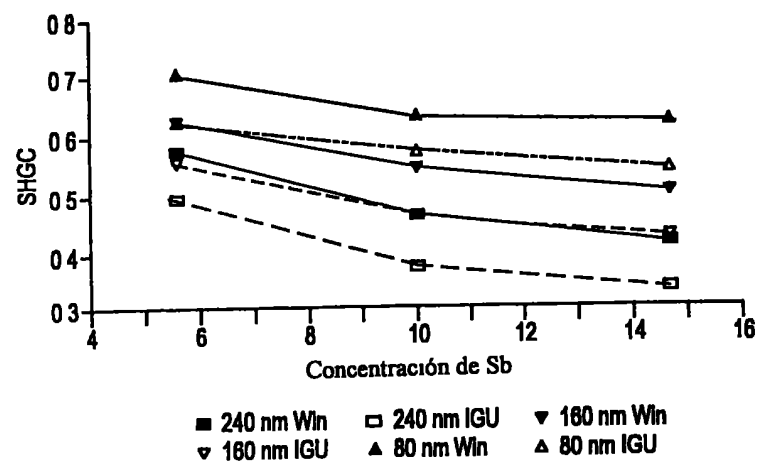


FIG. 6



98

FIG. 7

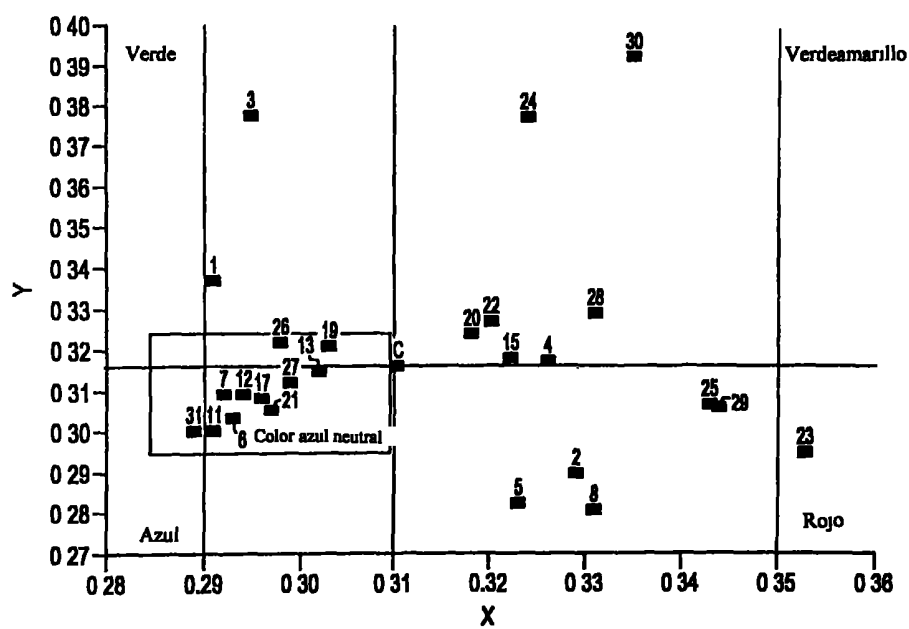


FIG. 8

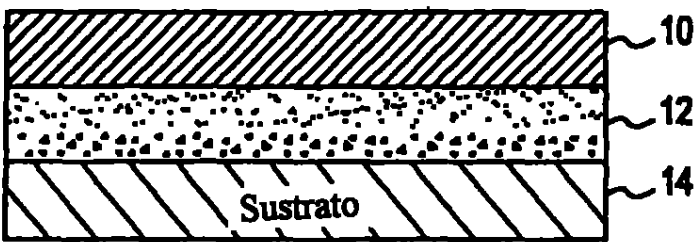


FIG. 9

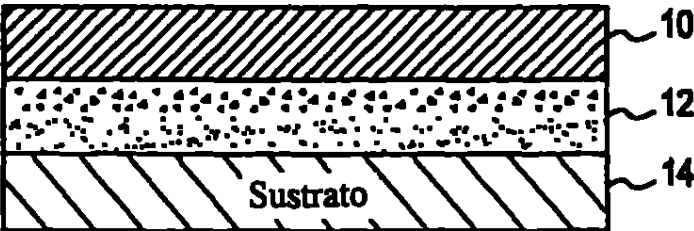
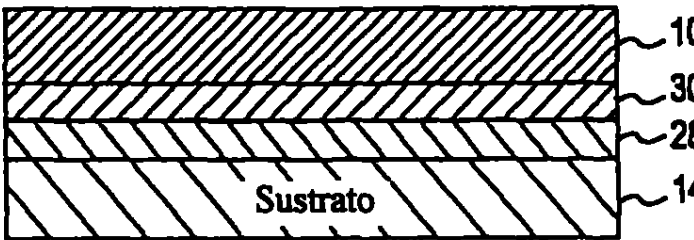


FIG. 10



FIG. 11



105
106

FIG. 12



FIG. 13

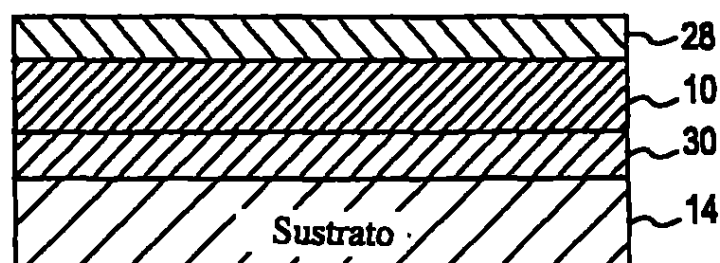


FIG. 14



FIG 15

Valor de bruma

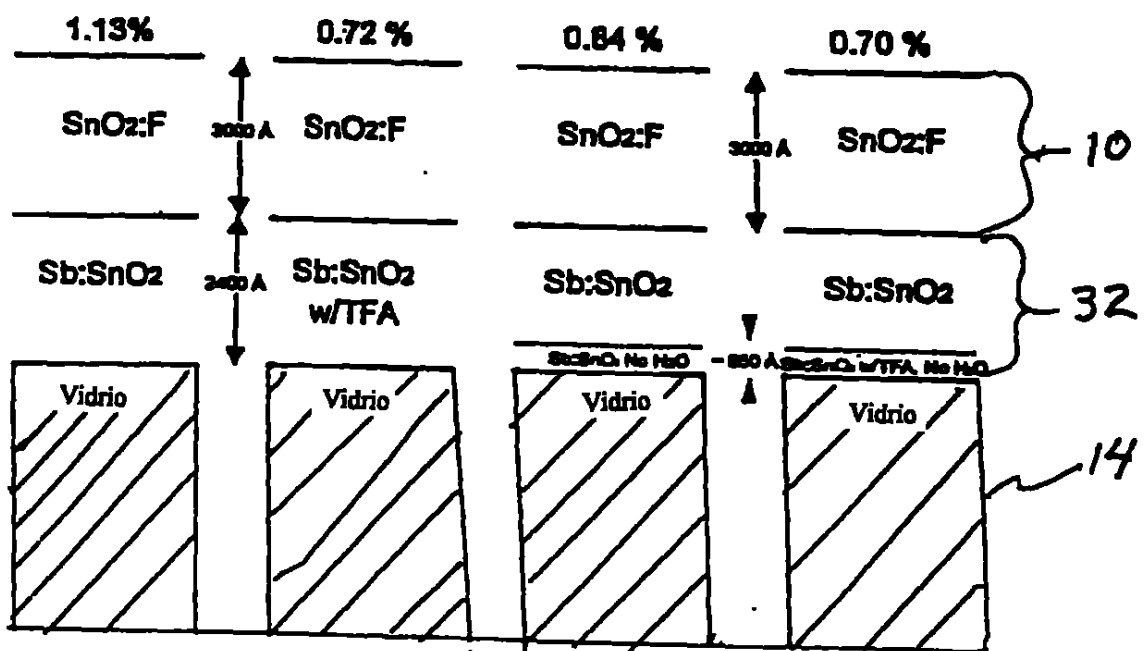


Figura 16: color reflejado de películas bicapa TOF/TOSb como una función del contenido de precursor SbCl_3 y espesor de película de la película TOSb. El espesor de la película TOF se mantuvo constante (300 nm).

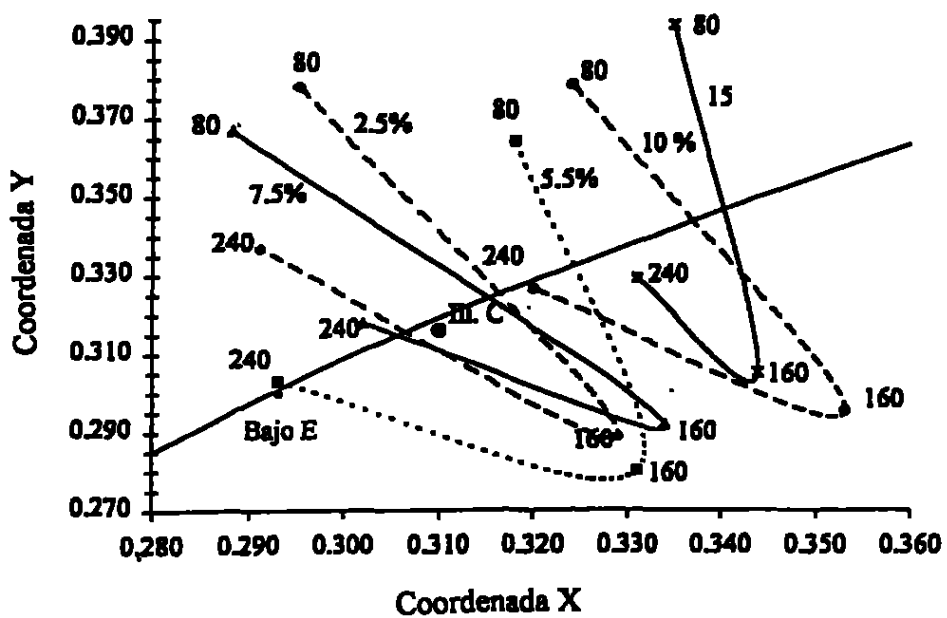


Figura 17

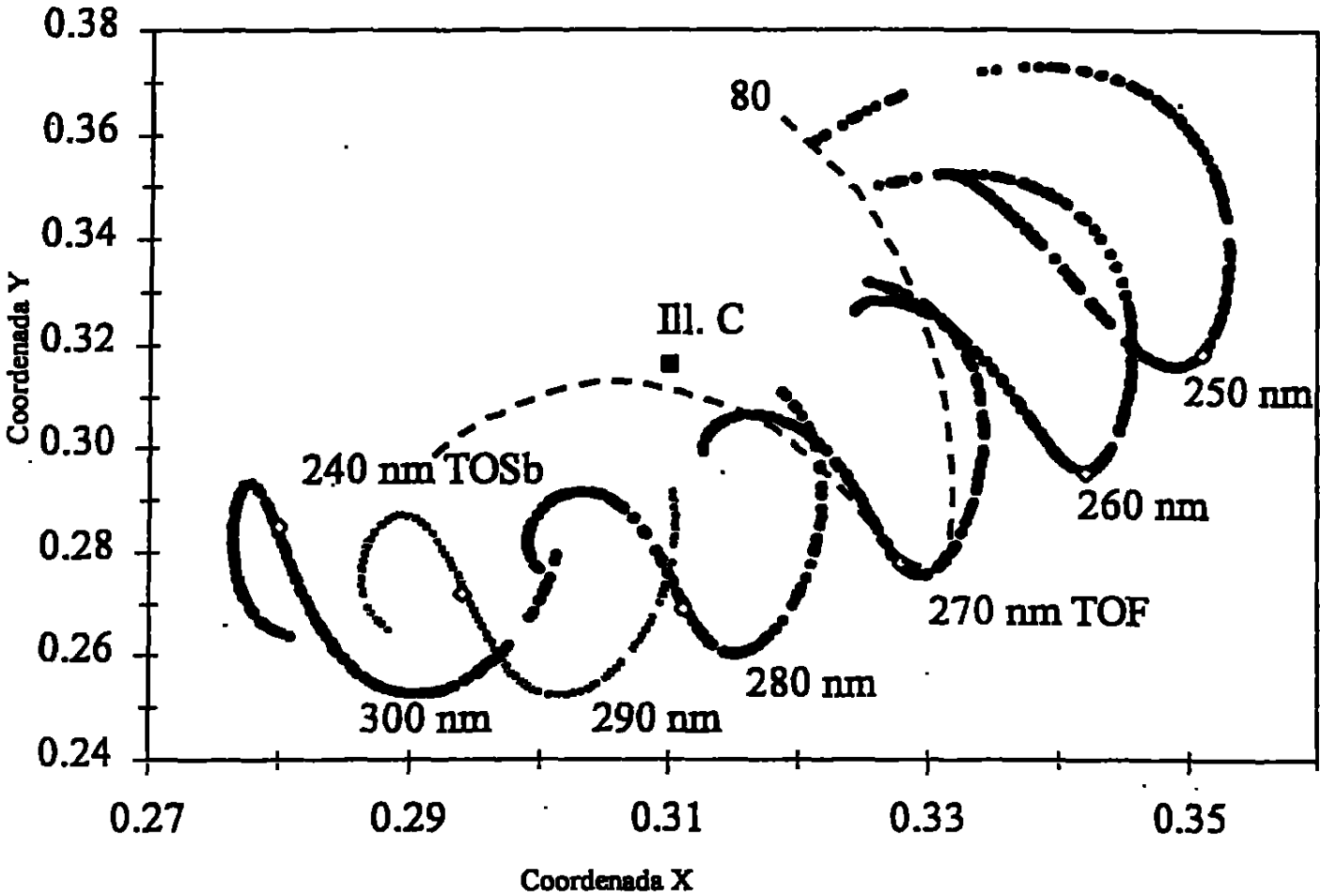


Figura 18: Coordenada de variación del color reflejado como una función de la concentración del precursor de Sb. Delgadez de la película para las capas TOSb y TOF mantenidas constantes a 240 y 300 nm, respectivamente.

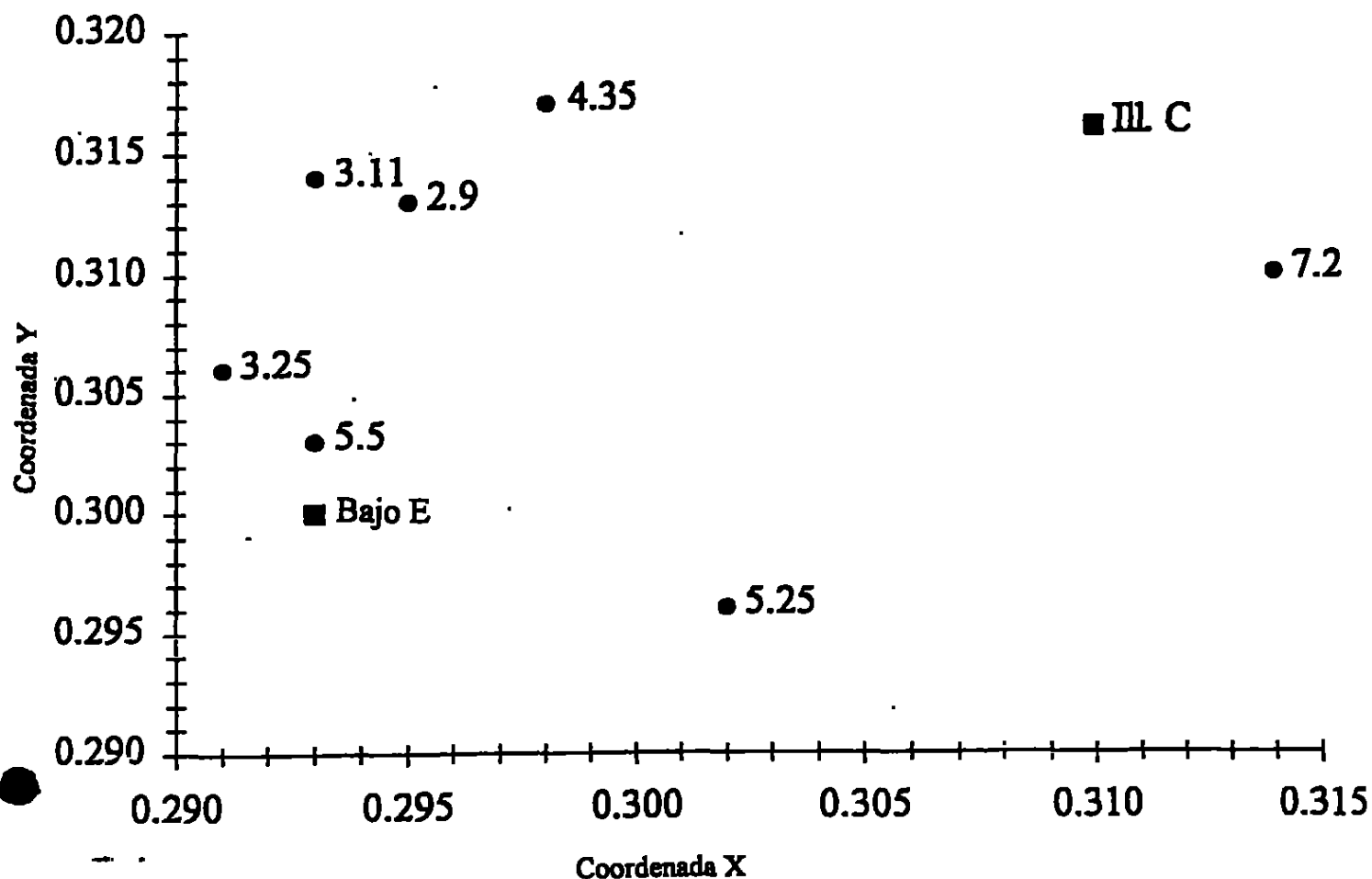


Figura 19: Variación de la coordenada de color reflejada como una función del espesor de la película TOSb/TOF. Una capa variada a la vez. Concentración del precursor mezclado al 5,5%.

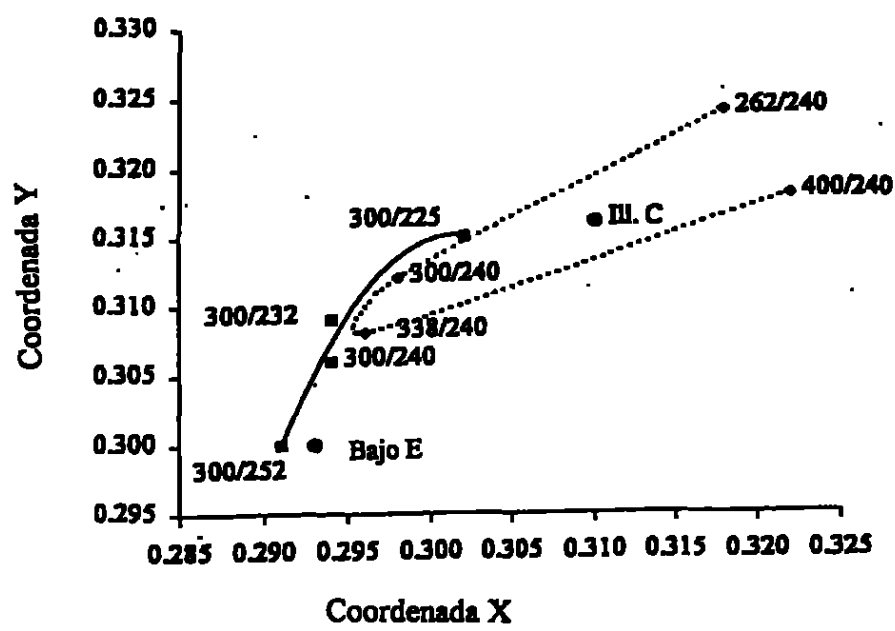


Table 1

Summary of Properties of Bilayer Films TOF/TOSe

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Composi	F/Sb/G	I/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G
%Sb	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5.8	5.6	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
Thick nm	300/240	300/180	300/80	400/240	400/80	300/240	300/240	300/180	300/80	300/240	300/252	300/232	300/225	300/240	400/240
%Asol	16.1	12.7	9.7	17.0	11.0	40.8	39.2	31.1	20.7	39.2	41.5	39.0	37.1	40.1	40.3
%Tsol	72.0	74.8	78.4	72.0	78.9	50.0	51.1	58.2	87.5	51.8	49.2	52.2	53.9	51.0	50.8
%Reol 1	11.8	12.7	13.9	11.0	12.1	9.2	9.8	10.7	11.8	9.2	9.3	8.9	9.1	8.9	9.1
%Reol 2	10.8	11.7	12.8	10.3	11.5	8.2	9.2	8.4	10.8	8.5	8.5	8.4	8.6	8.4	8.2
%Tvis	78.0	80.5	80.0	77.7	82.0	57.4	58.5	65.5	72.7	57.6	54.8	58.0	59.8	58.8	58.5
%Rvis 1	12.0	12.1	14.8	11.2	11.9	9.2	9.8	10.1	14.0	8.9	9.0	8.4	8.4	8.6	8.0
%Rvis 2	10.9	11.3	13.4	10.5	11.8	8.3	9.3	8.8	11.3	8.8	8.5	8.3	8.2	8.2	8.3
%Tuv	52.3	52.9	55.2	51.1	53.8	41.2	41.5	45.3	50.8	43.1	42.8	44.3	44.9	42.4	42.1
S R	12.4	13.2	18.0	10.4	13.3	11.2	11.8	13.3	15.8	12.2	12.5	13.4	13.8	13.1	9.7
Emiss col	0.12	0.13	0.15	0.10	0.13	0.11	0.11	0.13	0.15	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.10
SHGCc	0.74	0.77	0.78	0.75	0.79	0.57	0.58	0.83	0.71	0.58	0.56	0.59	0.6	0.58	0.57
IG	0.67	0.70	0.71	0.67	0.71	0.49	0.5	0.68	0.63	0.51	0.48	0.51	0.52	0.5	0.49
Uc	0.72	0.72	0.74	0.71	0.73	0.71	0.72	0.72	0.74	0.72	0.72	0.73	0.73	0.73	0.71
IG	0.27	0.28	0.28	0.27	0.28	0.27	0.27	0.28	0.28	0.27	0.27	0.28	0.28	0.28	0.27
Tvis-c	0.78	0.81	0.80	0.78	0.82	0.57	0.58	0.66	0.73	0.68	0.65	0.58	0.6	0.57	0.56
IG	0.71	0.73	0.73	0.71	0.74	0.52	0.53	0.69	0.68	0.52	0.5	0.53	0.54	0.52	0.51
x	0.201	0.329	0.295	0.328	0.323	0.293	0.282	0.331	0.318	0.288	0.281	0.284	0.302	0.284	0.322
y	0.338	0.289	0.377	0.317	0.282	0.303	0.309	0.280	0.384	0.300	0.300	0.309	0.315	0.308	0.318
%Rvis	12.0	12.1	14.7	11.2	11.9	9.2	9.8	10.1	13.8	9.0	9.0	8.4	8.4	8.8	8.8
R Colors	Blue-Gr	Neutral	Green	Green-DI	Neutral	Blue	Blue	Neutral	Green-YI	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Red

108

108

Table 1 Continued

Summary of Properties of Blayer Films TOF/TOSb

#	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Composit	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G	F/Sb/G
%Sb	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	6.5	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	14.8	14.8	14.8
Thick nm	370/240	338/240	300/240	280/240	262/240	300/24	300/240	300/180	300/80	300/300	400/240	400/80	300/240	300/180	300/80
%Asol	45.0	40.2	40.3	43.2	39.4	29.8	54.5	41.8	25.9	82.5	55.4	24.8	59.9	47.8	29.0
%Tsol	45.4	50.7	50.8	48.8	51.2	48.4	37.0	47.8	82.4	29.7	35.9	83.8	31.9	42.9	57.5
%Rsol 1	9.8	9.1	9.1	10.2	9.4	9.9	8.5	10.4	11.7	7.8	8.7	11.8	8.2	9.3	12.8
%Rsol 2	8.0	8.4	8.5	8.4	8.5	8.4	7.8	9.1	11.2	7.5	7.5	10.7	7.7	8.8	11.2
%Tvis	51.0	56.5	56.5	51.8	57.0	51.2	38.4	48.8	84.0	28.6	34.8	88.3	28.3	41.3	58.1
%Rvis 1	8.8	8.8	8.9	10.0	9.0	9.9	8.5	10.0	13.3	7.7	7.8	10.1	8.9	7.8	14.7
%Rvis 2	8.3	8.7	8.3	7.9	8.0	8.5	7.2	7.8	9.6	8.9	7.8	10.0	7.1	7.2	9.9
%Tuv	39.8	43.0	42.8	41.8	44.8	40.7	35.1	41.0	48.8	30.4	33.2	48.8	27.5	34.9	44.4
S R	11.6	11.3	13.8	13.7	15	12.9	15.4	17.7	18.8	15	12.8	16.4	15.1	16.7	18.8
Emit cal	0.11	0.11	0.13	0.13	0.14	0.12	0.15	0.16	0.17	0.14	0.12	0.14	0.14	0.16	0.17
SHGCc	0.53	0.57	0.57	0.54	0.58	0.54	0.47	0.55	0.87	0.41	0.46	0.88	0.42	0.51	0.83
IG	0.45	0.48	0.49	0.48	0.5	0.48	0.38	0.47	0.58	0.32	0.39	0.80	0.34	0.43	0.55
Uc	0.72	0.71	0.73	0.73	0.73	0.72	0.74	0.74	0.75	0.73	0.72	0.73	0.73	0.74	0.75
IG	0.27	0.27	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.29	0.28	0.27	0.28	0.28	0.28	0.28
Tvis c	0.51	0.58	0.58	0.52	0.57	0.51	0.38	0.48	0.84	0.28	0.35	0.88	0.28	0.41	0.58
IG	0.48	0.61	0.51	0.47	0.52	0.48	0.33	0.44	0.58	0.28	0.32	0.62	0.28	0.37	0.53
x	0.308	0.298	0.298	0.303	0.318	0.287	0.320	0.363	0.324	0.343	0.289	0.289	0.331	0.344	0.335
y	0.320	0.308	0.312	0.321	0.324	0.305	0.327	0.294	0.378	0.308	0.322	0.312	0.329	0.305	0.383
%Rvis	9.0	8.8	8.8	10.0	9.0	9.9	8.5	9.8	13.2	7.7	7.8	10.1	8.8	7.8	14.8
R Colors	Blue Gr	Blue	Blue	Blue Gr	Yl Green	Blue	Yl Neu	Red	Yl Green	Neutral	Blue Gr	Blue	Yl-Green	Neutral	Yl-Green

Table 2

Summary of Properties of Bilayer Films TOSb/TOF

#	31	32	33	34	35	36	37	38
Composit	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G	Sb/F/G
%Sb	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
Thick. nm	240/300	160/300	138/300	120/300	110/300	80/300	120/332	120/262
%Asol	47.9	36.1	29.2	27.2	25.6	23.5	28.5	26.8
%Tsol	45.9	55.5	61.1	63.3	64.3	65.8	62.5	63.4
%Rsol,1	6.1	8.3	9.7	9.6	10.2	10.7	9.0	9.8
%Rsol,2	8.2	9.3	10.1	9.5	9.2	9.2	9.2	9.6
%Tvis	53.2	63.2	57.2	69.0	69.5	71.8	69.0	68.1
%Rvis,1	6.1	7.6	9.3	9.1	10.1	10.9	7.8	9.9
%Rvis,2	7.6	8.9	10.7	10.4	10.5	10.9	8.9	11.6
%Tuv	38.5	43.4	47.0	48.7	49.2	49.1	47.7	49.6
S.R.	14.7	16.9	16.5	17.4	18.8	17.3	15	21.1
Emis-cal	0.14	0.15	0.15	0.16	0.17	0.16	0.14	0.19
SHGCc	0.54	0.61	0.66	0.68	0.69	0.7	0.67	0.68
"IG	0.45	0.53	0.68	0.6	0.61	0.62	0.59	0.6
Uc	0.73	0.74	0.74	0.74	0.75	0.74	0.73	0.76
"IG	0.28	0.28	0.29	0.29	0.29	0.29	0.28	0.3
Tvis-c	0.53	0.63	0.67	0.69	0.69	0.72	0.69	0.68
"IG	0.48	0.57	0.61	0.63	0.63	0.65	0.63	0.62
x	0.289	0.309	0.310	0.311	0.313	0.302	0.306	0.292
y	0.300	0.283	0.274	0.275	0.306	0.364	0.281	0.349
%Rvis	6.2	7.7	9.3	9.1	10.1	10.9	7.8	9.9
R Colors	Blue	Blue-Neu	Blue-Gr	Blue-Gr	Neutral	Green	Blue-Neu	Green



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

10 EAST 46TH STREET NUEVA YORK, NY 10017

TEL. (212) 370-0004 FAX (212) 972-1725

EL SUSCRITO CONSUL DE COLOMBIA

VISTOS LOS DOCUMENTOS PRESENTADOS POR LOS INTERESADOS

C E R T I F I C A

12562

4330

AUG 25 2000

Que el (la) Sr **KIM PIZZINGRILLI**, Secretaria de la Commonwealth de Pennsylvania, verificó la firma de el (la) señor(a) **GERALDINE M MCMENAMIN**, como notario (a) Publico (a) del mismo condado, quien ejerce las funciones allí expresadas y que la firma y sello que aparecen en el documento anexo, son los que usa y acostumbra en sus actos oficiales

Que el Notario arriba mencionada verificó la firma del señor(a) **MARY G FAY**, Quien firma el precedente documento debidamente autorizado en calidad de Secretaria Asistente de la sociedad **ATOFINA CHEMICALS, INC** Sociedad legalmente organizada y existente bajo las leyes del Estado de Pennsylvania, U S A

Que ha tenido a la vista los documentos probatorios de los hechos citados anteriormente, los cuales forman parte integral del precedente documento

Se expide la anterior certificacion de conformidad con el artículo 279 del Código de Procedimiento Civil y 480 del Código de Comercio, en presencia del interesado a los 25 dias del mes de Agosto del 2000

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD POR EL CONTENIDO DEL DOCUMENTO ADJUNTO



PAGO DE IMPUESTO DE TIMBRE Y DERECHOS CONSULARES

VALOR CINCUENTA Y SEIS DOLARES US\$57.00

253198



Jose David Nunez C.
Cónsul de Colombia

TRADUCCION No 0507100
MARIA ELVIRA MATELO
Traductora e interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res No. 2879 Min Justicia

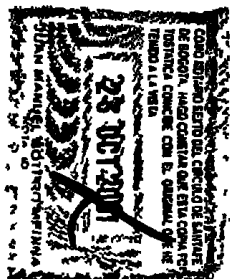
MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

433386
de Mano
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESFEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

1701 SET 12 P 12:58

mdanig
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BAGOTA D.C.





COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA
DEPARTMENT OF STATE

Cert. No. 0018920

OFFICE OF THE SECRETARY OF THE COMMONWEALTH

Harrisburg, August 10, 2000

PENNSYLVANIA, SS:

I, Kim Pizzingrilli, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania, DO HEREBY CERTIFY, That it appears by the records of this office that

Geraldine M. McMenamin

whose official attestation appears upon the attached instrument, was at the time of signing the same, an acting Notary Public in and for the Commonwealth of Pennsylvania, U.S.A., with registered office in the

City of Philadelphia, Philadelphia County

duly appointed, commissioned and qualified, and as such officer had power within said Commonwealth, to administer oaths and affirmations, to make declarations and protests, take depositions and affidavits, take and receive the acknowledgement of proof of all deeds, conveyances, mortgages and other instruments of writing, touching or concerning any lands, tenements or hereditament situate, lying or being in any part of said State, receive the proof or acknowledgement of all instruments of writing relating to commerce or navigation, letters of attorney, and such other writings as have been usually proved or acknowledged before notaries within said Commonwealth, etc., according to law, in all matters relating to the exercise of notarial office, and accordingly full faith and credit are given to the official acts of said notary; That I verily believe the seal and signature appearing on the same are genuine.

IN TESTIMONY WHEREOF, I have hereunto set my hand and caused the seal of the Commonwealth to be affixed, the day and year above written.

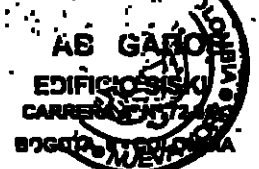


Kim Pizzingrilli

Secretary of the Commonwealth

TRADUCCION No. 08.09/00
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
• Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

112 #



REPRESENTATION AND POWER- OF- ATTORNEY

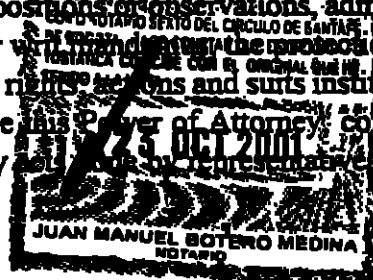
1236:
1330

I (we), the undersigned ATOFINA CHEMICALS, INC.

of 2000 Market Street
Philadelphia, PA 19103-3222, U.S.A.

do hereby appoint EMILIO FERRERO, T.P.A. N° 31.929; GONZALO PERDOMO, T.P.A. N° 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, T.P.A. N° 23.555 and GERMAN CAVELIER, T.P.A. N° 832, domiciled at Carrera 4a. No. 72-35, Bogotá, Colombia, in due compliance with the terms of Paragraph 1st. of Article 543 of the Commercial Code, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters, with faculty to accept notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule shall apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public, or another Public Official, or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal, or of the first, or second alternates in their turn ceases, the representation can be taken again by the principal, the first or second alternates depending on case, and the mere fact of its exercise shall suffice for the representation to be fully valid. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, especially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions, observations, administrative Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for unfair competition, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal and administrative suits relating to those rights, actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and ratify acts done by representatives without a power of attorney.



Given and signed this July 26, 2000

in Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A.

By

Mary G. Fay, Assistant Secretary

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los ____ días del mes de ____ de 200 ____
ante mí, Notario Público o Funcionario Autorizado de ____
_____, compareció(eron) personalmente

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s) persona(s)
firmante(s) del documento que precede, y quien(es) tiene(n) capacidad
legal para otorgarlo.

_____, Notario Público o Funcionario Autorizado — Notary Public or Attesting Official

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, 26 de Julio de 200 0

compareció(eron) ante mí

MARY G. FAY

a quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documento en
representación de la Sociedad/compañía

denominada **ATOFINA CHEMICALS, INC.**

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:*

**RESOLUCION DE LA JUNTA DIRECTIVE FECHADO
15 DICIEMBRE, 1999.**

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que **ATOFINA CHEMICALS, INC.**

es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente

de acuerdo con las leyes de **Estado de Pennsylvania,**

Estados Unidos de América

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es

Philadelphia, PA 19103-3222, E.U.A.

2.3. Que el objeto u objeto para los
comprendidos dentro del objeto de la
Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) **MARY G. FAY**

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder de Abogado

Ciudad **PHILADELPHIA**

Estado **PENNSYLVANIA**

Hoy 26 JULIO de 200 0

Geraldine M. McMenamin
Notario Público o Funcionario Autorizado — Notary Public or Attesting Official

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

Notarial Seal
Geraldine M. McMenamin, Notary Public
Philadelphia, Philadelphia County
My Commission Expires Aug. 24, 2002

Member, Pennsylvania Association of Notaries

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this ____ day of ____ 200 ____
before me, a Notary Public or Attesting Official of ____
_____, personally appeared

to me known, and known to me to be the person(s) who executed that
foregoing document, and who has(have) legal capacity to execute it.

_____, Notary Public or Attesting Official

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 26 day of July 200 0

appeared before me

Mary G. Fay

who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Corporation/Company

named **ATOFINA CHEMICALS, INC.**

I Certify:

1. That I have seen the following documents:*

**Board of Directors Resolution
dated December 15, 1999**

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That **ATOFINA CHEMICALS, INC.**

is a Corporation/Company legally constituted and in existence

in accordance with the laws of **State of Pennsylvania,**

United States of America

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is

Philadelphia, PA 19103-3222, U.S.A.

2.3. That the purpose of purposes for which the present Power of Attorney
is granted are comprised within the corporation purposes set forth in the
charter of the mentioned Corporation/Company.

2.4. That Mr.(Messrs.) **Mary G. Fay**

is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

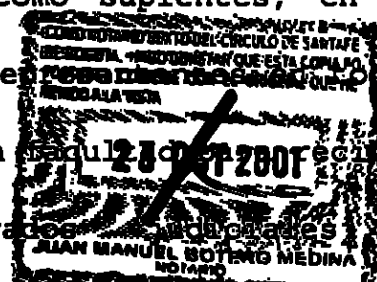
City **Philadelphia**

State **Pennsylvania**

This 26 day of July 200 0

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 08.09/00 preparada por María Elvira Martelo, Traductora Oficial debidamente aprobada por el Ministerio de Justicia de Colombia por Resolución 2879 de 1995 y reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores.

Yo (nosotros) el/los abajo firmante(s) ATOFINA CHEMICALS, INC. ubicada en 2000 Market Street, Philadelphia, PA 19103-3222, Estados Unidos de América, por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. No. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. No. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. No. 23.555, Y GERMAN CAVELIER, tpa. No. 832, domiciliados en la Carrera 4ª Nª 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1ª del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en el orden de nombramiento, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con el fin de recibir notificaciones y nombrar apoderadosos judiciales y extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquel. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo, suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario y otro Funcionario Público o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de



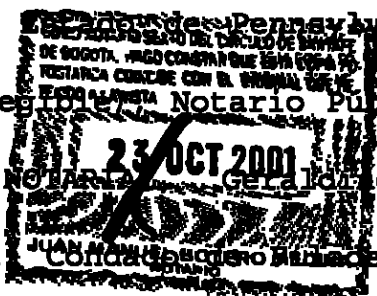
impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primer o segundo suplente, en su caso, la representación la podrá tomar de nuevo el principal, el primero o el segundo suplente según el caso, y el mero hecho de su ejercicio será suficiente para que la representación sea totalmente válida. El ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente, a su vez, terminará en ese momento.

Además, conferimos poder a los abogados arriba nombrados para obtener la protección de nuestra propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizamos a dichos apoderados para que nos representen ante cualquier entidad o persona, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las de orden administrativo,, contenciosos-administrativo y judicial, así como ante Tribunal de Arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas comerciales, de marcas colectivas, defensivas y de servicio, lemas, nombres comerciales, emblemas comerciales, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, cesión, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de los anteriores derechos; b) Acciones de competencia desleal, protección al consumidor, oposiciones y observaciones, cancelaciones administrativas o

judiciales, nulidad, medidas cautelares, otorgamiento de licencias, acción de tutela, protección de secretos comerciales y en general los juicios civiles, penales y administrativos relacionados con esos derechos; acciones y juicios que promovamos o nos promuevan. Y en todos los asuntos arriba especificados, ellos pueden sustituir este mandato, transigir, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos realizados por agentes oficiosos.

Dado y firmado hoy 26 de julio de 2000 en Filadelfia, Pennsylvania, EUA. Por: (Firma ilegible), Mary G. Fay, Secretario Asistente. (Sello seco) ATOFINA CHEMICALS, INC., Sello (ilegible).

(CERTIFICADO NOTARIAL - SOCIEDAD - otorgado en inglés y español en relación con la existencia legal de ATOFINA CHEMICALS, INC.)
Expedido en la ciudad de Filadelfia, Estado de Pennsylvania, EUA, el 26 de julio de 2000. (Firma ilegible) Notario Público.
(Sello notarial en tinta) SELLO NOTARIAL Geraldine M. McMenamin, NOTARIO PÚBLICO, Filadelfia, Condado de Filadelfia. Mi comisión expira el 24 de agosto de 2002. (Sello seco) Geraldine M. McMenamin, Estado de Pennsylvania, Notario Público.



ESTADO DE PENNSYLVANIA
DEPARTAMENTO DE ESTADO

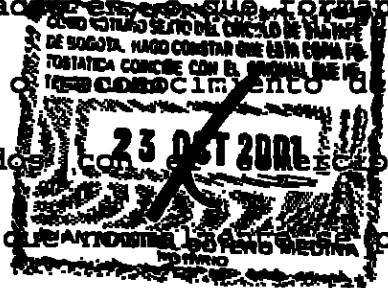
Cert. No. 0018920

SECRETARÍA DE ESTADO

Harrisburg, 10 de agosto de 2000

PENNSYLVANIA, SS:

Yo, Kim Pizzingrilli, Secretario del Estado de Pennsylvania, POR EL PRESENTE CERTIFICO que, de acuerdo con los registros de esta oficina, Geraldine M. McMenamin, cuya declaración oficial aparece en el instrumento adjunto, era en el momento de firmarla un Notario Público en y para el Estado de Pennsylvania, EUA, con oficina registrada en la Ciudad de Filadelfia, Condado de Filadelfia, debidamente nombrado, comisionado y calificado y como tal, tenía facultad dentro de dicho Estado, para tomar juramentos y afirmaciones, dar declaraciones y protestos, tomar declaraciones y declaraciones juramentadas, tomar y recibir reconocimientos de pruebas de todas las escrituras, traspasos, hipotecas y otros instrumentos escritos relacionados o tocantes a tierras, tenencias y heredades situadas en este Estado, formar parte de, dicho Estado, recibir la prueba o reconocimiento de todos los instrumentos escritos relacionados con el comercio o la navegación, poderes y otros escritos que ante el Notario se prueban ante notario dentro de dicho Estado, etc. de acuerdo con la ley, en todos los asuntos relacionados con, o incidentes al ejercicio del cargo notarial, y en consecuencia, a los actos oficiales de dicho Notario se les da y se les debe dar plena fe y crédito; que creo firmemente que el sello y la firma que certifican el mismo son genuinos.

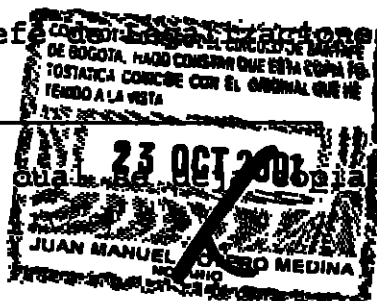


EN FE DE LO CUAL, he firmado y hecho imponer el sello de mi cargo en el día y año arriba indicados. (Firma facsimilar) Kim Pizzingrilli, Secretario de Estado. (Sello de oblea dorado) Secretario de Estado, Pennsylvania...

(En español) Certificación de la firma que antecede, de la existencia legal de ATOFINA CHEMICALS, INC., y de la capacidad legal de MARY G. FAY para otorgar el poder, expedida por el Consulado General de Colombia en Nueva York, el 25 de agosto de 2000, bajo el No. 255195/1. Firmado por JOSE DAVID NAME C., Cónsul de Colombia. Pagados impuestos de timbre y derechos consulares. (Sello consular en tinta).

(Al dorso) Legalización de la firma que antecede expedida por el MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES bajo el No. 433386 del 12 de septiembre de 2000, firmado por el Jefe de Legación.

Es traducción fiel y completa de la cual en esta oficina para su confrontación.



NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
... SEP 19 12:20
Jefe de Legación
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
BOGOTÁ

Maria E. Martelo.
TRADUCCION No: 0809100
MARIA ELVIRA MARTELO
Traductora e Interprete Oficial
Inglés - Español - Inglés
Res. No. 2879 Min. Justicia

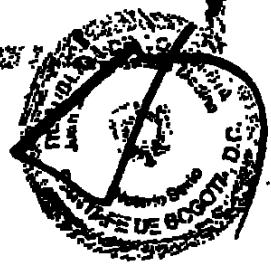
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
534858
Firma firmada por el
DOCUMENTO: 0809100
LAS EMBAJADAS INDICADAS

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

[Handwritten signature]

COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA

SANTAFE DE BOGOTA, 18 SET 2000



COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE ESTA COPIA FOTOGRAFICA CORRESPONDE CON EL ORIGINAL QUE HE FIRMADO A LA VISTA

23 OCT 2001

JUAN MANUEL BOTENO MEDINA
NOTARIO

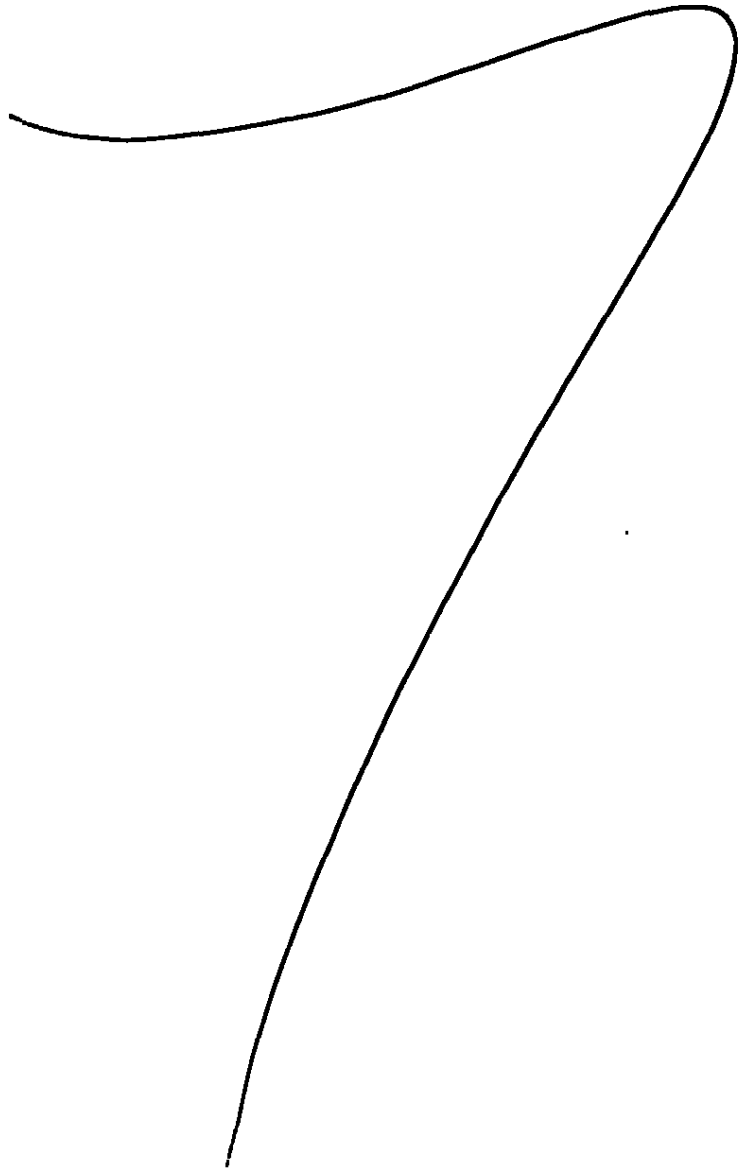
COPIA DE LA FIRMA REGISTRADA
20/10/01 13:50

COPIA DE LA FIRMA REGISTRADA
21/10/01 13:50

RESUMEN

Un vidrio para control solar que tenga una transmisión de luz visible aceptable, absorba luz cercana a la longitud de onda de los infrarrojos (NIR) y refleje luz infrarroja de rango medio (baja emisividad media de IR) junto con un color preseleccionado dentro del espectro de luz visible para luz reflejada se suministra. También se suministra un método para producir el vidrio mejorado de control solar recubierto. El vidrio mejorado tiene una capa de absorción de energía solar (NIR) que comprende óxido de estaño que tiene un dopante tal como antimonio y una capa de control de baja emisividad (baja emisividad) capaz de reflejar la luz infrarroja de medio rango reflejada y comprende +óxido de estaño que tiene flúor y/o dopante de fósforo. Una capa supresora de color iridiscente separada como se describió en el estado de la técnica generalmente no se requiere para lograr una apariencia neutral (sin color) para el vidrio recubierto, sin embargo una capa supresora iridiscente u otras capas pueden ser combinadas con las dos capas de montaje suministradas por la presente invención. Si se desea, capas múltiples de control solar y/o de baja emisividad pueden ser utilizadas. La capa NIR y la capa de baja

emisividad pueden ser porciones separadas de una película de óxido de estaño única ya que ambas capas son compuestas de óxido de estaño dopada. Un método para producir el vidrio de control solar recubierto también se suministra.



Expediente No		No de Folio
2001098503		120
No de unidades		✓
Item		
1	CD	
2	DVD	
3	REVISTA	
4	LIBRO	
5	PERIODICO	
6	DISQUETES	
7	SOBRE DE MANILA	✓
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA	
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO	
10	OTROS:	
Observaciones:		
Arte final		



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

121

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicación : 31093593 00000000 Folios: 123
Fecha (REC): 2001-09-30 16:37:22
Trasite : 022 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2323 CIVILICA DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 01 - 56,564
FECHA : SEPTIEMBRE 7 DE 2001

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	DEVOLUCION TASA			407	07/09/2001	1,075,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	356,640.00
		TOTAL :	\$ 356,640.00

SON: TRESCIENTOS CINCUENTA Y SEIS MIL SEISCIENTOS CUARENTA PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

Bo 12362-801-002-7



122

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicación : 6133333 0000000 Folios: 122
Fecha (REC): 2001-10-30 16:39:22
Trámite : 022 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS EJERCICIOS

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 01 - 59,248
FECHA : SEPTIEMBRE 19 DE 2001

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	8036582	19/09/2001	13,017,840.00

***** C O N C E P T O *****

CANT. CONTABILITICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NU	100,000.00
	TOTAL :	\$ 100,000.00

SON: CIENTO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

Colo 12362-801-002-7

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: Info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

123

USUARIO RADICADOR

PATENTE DE INVENCION [] MODELO DE UTILIDAD [] []

- 1. Indicación de que se solicita la concesión de una patente [] []
- 2. Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [] []
- 3. Descripción de la invención [] []
- 4. Dibujos de ser estos pertinentes [] []
- 5. Comprobante de Pago de las tasas establecidas [] []

30-109
12/122

COMPLETA [] INCOMPLETA [] []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- 1. Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial [] []
- 2. Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [] []
- 3. Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño [] []
- 4. Comprobante de pago de las tasas establecidas [] []

COMPLETA [] INCOMPLETA [] []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- 1. Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de trazado [] []
- 2. Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [] []
- 3. Representación gráfica del esquema de trazado [] []
- 4. Comprobante de pago de las tasas establecidas [] []

COMPLETA [] INCOMPLETA [] []


Firma Responsable

Fecha _____

123 122 122 122
123 122 122 122
123 122 122 122
123 122 122 122



124

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Folio 124

2020
Bogotá, D. C.Doctor(a)
EMILIO FERRERO
Apoderado(a)

REFERENCIA:	Radicación	01-93503
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio No.	0048
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

- Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el inventor al solicitante o a su causante (art. 26-k, Dec 486/2000).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, en concordancia con el artículo 85 de la misma decisión, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el artículo 8 de la Resolución 210 del 15 de enero del 2001.


CLARA CASTELLANOS DE JAIMES
Jefe de la División de Nuevas Creaciones (e)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 17 ENL. 2002

202027

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 382 2695
E-mail: info@sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia