

CAVELIER

ABOGADOS

WEB SITE: www.cavelier.com

E-MAIL: cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 01033503 00000002

Folios: 104

Fecha (AMB): 2002-01-21 16:30:10

Trámite : 002 PATENTES D I REGISTRO/ 444 REPUESTA

Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

TRAMITE: 02 - EVENTO: 01 - ACTUACION: 329

Referencia : Expediente No. 01.093.503
Solicitante : ATOFINA CHEMICALS, INC.
Asunto : Solicitud de patente para: "VIDRIO RECUBIERTO
CON CONTROL SOLAR"
Fecha de solicitud : 30 de octubre de 2001.

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante, en el asunto en referencia, atentamente me refiero al oficio número 0048 notificado por fijación en lista del 17 de enero de 2002.

2. Mediante el oficio número 0048 se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Atiendo a las observaciones de la manera siguiente:

2.1. Copia Básica: Presento con este escrito la copia básica estadounidense No 09/699.681 del 30 de octubre de 2000, con su respectiva traducción de su carátula, descripción y reivindicaciones de la cual se reivindica prioridad en esta solicitud de patente.

2.2. Documento de Cesión: Presento el documento de cesión de los inventores debidamente legalizado, con su respectiva traducción oficial.

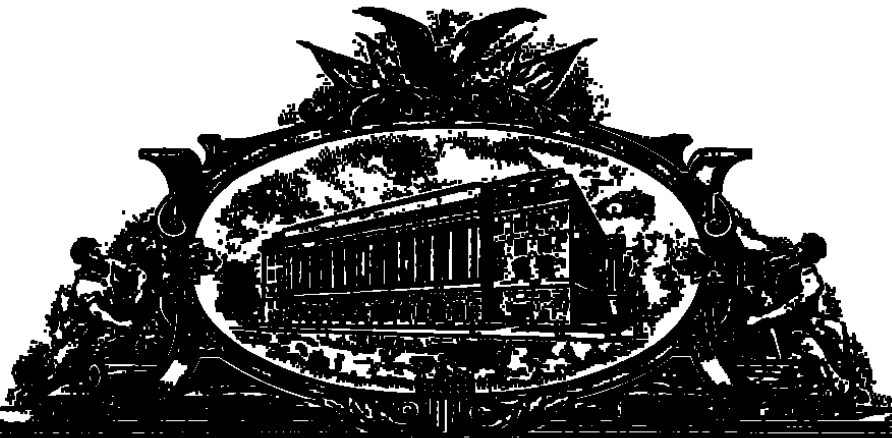
3. Ruego a la Señora Jefe se sirva aceptar este escrito con sus anexos, y se continúe con el trámite de la solicitud.

Bogotá, 21 ENE. 2002
Señora Jefe,



EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929

1713 COLO: 12362-801-002-7
RCB/mrm-Id-61



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME;

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

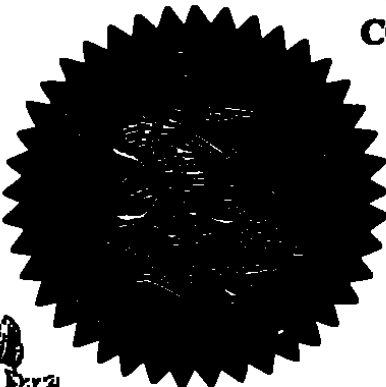
October 19, 2001

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 09/699,681

FILING DATE: October 30, 2000

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



L. Edelen

L. EDELEN

Certifying Officer

10-31-00

H. 12

Please type a plus sign (+) inside this box → ☒Approved for use through 06/30/2000. OMB 0951-0032
Patent and Trademark Office U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

UTILITY
PATENT APPLICATION
TRANSMITTAL

(Only for new nonprovisional applications under 37 C.F.R. § 1.53(a))

Attorney Docket No. **IR 3468CIP**First Inventor or Application Identifier **David A. Russo, et al.**Title **SOLAR CONTROL COATED GLASS**Express Mail Label No. **EJ780456630US**

APPLICATION ELEMENTS

See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents.

ADDRESS TO:

United States Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, DC 20231

1. ☒ * Fee Transmittal Form (e.g., PTO/88/17)
(Submit an original and a duplicate for fee processing)
2. ☒ Specification [Total Pages **44**]
(preferred arrangement set forth below)
- Descriptive title of the invention
 - Cross References to Related Applications
 - Statement Regarding Fed sponsored R & D
 - Reference to Microfiche Appendix
 - Background of the invention
 - Brief Summary of the invention
 - Brief Description of the Drawings (if filed)
 - Detailed Description
 - Claim(s)
 - Abstract of the Disclosure
3. ☒ Drawing(s) (35 U.S.C. 113) [Total Sheets **11**]
4. Oath or Declaration [Total Pages **1**]
- a. ☐ Newly executed (original or copy)
 - b. ☐ Copy from a prior application (37 C.F.R. § 1.53(d))
(for continuation/divisional with Box 16 completed)
 - c. ☐ **DELETION OF INVENTOR(S)**
Signed statement attached deleting
inventor(s) named in the prior application,
see 37 C.F.R. §§ 1.53(d)(2) and 1.53(b).

NOTE: FOR INVENTOR(S) IN ORDER TO BE ELIGIBLE TO PAY SMALL ENTITY
FEES, A SMALL ENTITY STATEMENT IS REQUIRED (37 C.F.R. § 1.53), WHICH
IF ONE FILED IN A PRIOR APPLICATION IS REUSED UNDER 37 C.F.R. § 1.53.

5. ☐ Microfiche Computer Program (Appendix)
6. Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission
(if applicable, all necessary)
- a. ☐ Computer Readable Copy
 - b. ☐ Paper Copy (identical to computer copy)
 - c. ☐ Statement verifying identity of above copies

ACCOMPANYING APPLICATION PARTS

7. ☐ Assignment Papers (cover sheet & document(s))
8. ☐ 37 C.F.R. §1.73(b) Statement of Power of Attorney
(when there is an assignee)
9. ☐ English Translation Document (if applicable)
10. ☐ Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1449 ☐ Copies of IDS
Citations
11. ☐ Preliminary Amendment
12. ☒ Return Receipt Postcard (MPEP 603)
(Should be specifically furnished)
13. ☐ * Small Entity Statement(s) ☐ Statement filed in prior application
(PTO/88/00-12) Status still proper and desired
14. ☐ Certified Copy of Priority Document(s)
(if foreign priority is claimed)
15. ☒ Other: Unexecuted Declaration & Power of Attorney

16. If a CONTINUING APPLICATION, check appropriate box, and supply the requisite information below and in a preliminary amendment

☐ Continuation ☐ Divisional ☒ Continuation-in-part (CIP)of prior application No. **09/249,761**Prior application information: Examiner **L. Moranda**Group / Art Unit **1775**

For CONTINUATION or DIVISIONAL APPS only: The entire disclosure of the prior application, from which an oath or declaration is supplied under Box 4b, is considered a part of the disclosure of the accompanying continuation or divisional application and is hereby incorporated by reference. The incorporation can only be relied upon when a portion has been inadvertently omitted from the submitted application parts.

17. CORRESPONDENCE ADDRESS

☐ Customer Number or Bar Code Label

(Insert Customer No. or Attach bar code label here)

or ☒ Correspondence address below

Name **Nicholas J. DeBenedictis**

ATOPINA Chemicals, Inc.

Address **Patent Department - 26th Floor**
2000 Market Street

City **Philadelphia** State **PA** Zip Code **19103-3222**

Country **U.S.A.** Telephone **215-419-7693** Fax **215-419-7075**

Name (Print/Type) **Nicholas J. DeBenedictis** Registration No. (Attorney/Agent) **25,670**

Signature *Nicholas J. DeBenedictis* Date **10/30/2000**

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO **United States Commissioner for Patents**, Box Patent Application, Washington, DC 20231

128

PTO/SB/17 (2000)

Approved for use through 9/30/2000 OMB 0661-0032
Patent and Trademark Office U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

FEE TRANSMITTAL

Patent fees are subject to annual revision on October 1.

These are the fees effective October 1, 1997

Small Entity payments must be supported by a small entity statement, otherwise large entity fees must be paid. See Forms PTO/SB/08-12
See 37 C.F.R. §§1.37 and 1.39.

TOTAL AMOUNT OF PAYMENT (\$) 1,238.00

Complete if Known

Application Number	Not yet assigned
Filing Date	October 30, 2000
First Named Inventor	Russo, et al.
Examiner Name	Not yet assigned
Group / Art Unit	Not yet assigned
Attorney Docket No.	IR 3468CIP

METHOD OF PAYMENT (check one)

1. ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge indicated fees and credit any over payments to:

Deposit Account Number: 01-2717
Deposit Account Name: ATOFINA Chemicals, Inc.

☒ Charge Any Additional Fee Required Under 37 C.F.R. §§1.16 and 1.17 ☐ Charge the Issue Fee Set in 37 C.F.R. §1.18 at the Mailing of the Notice of Allowance

2. ☐ Payment Enclosed:
☐ Check ☐ Money Order ☐ Other

FEE CALCULATION

1. BASIC FILING FEE

Large Entity Fee Code	Small Entity Fee Code	Fee Description	Fee Paid
101	201	Utility filing fee	710.00
105	205	Design filing fee	
107	207	Plant filing fee	
108	208	Reissue filing fee	
114	214	Provisional filing fee	
SUBTOTAL (1)			(3) 710.00

2. EXTRA CLAIM FEES

Total Claims	Extra Claims	Fee from Subtotal	Fee Paid
36	16	18	288
6	3	36	240
Multiple Dependent			0

*or number previously paid, if greater. For Reissues, see below

Large Entity Fee Code	Small Entity Fee Code	Fee Description
103	203	Claims in excess of 20
102	202	Independent claims in excess of 3
104	204	Multiple dependent claim, if not paid
106	206	** Reissue independent claims over original patent
110	210	** Reissue claims in excess of 20 and over original patent

SUBTOTAL (2) (3) 528.00

FEE CALCULATION (continued)

3. ADDITIONAL FEES

Large Entity Fee Code	Small Entity Fee Code	Fee Description	Fee Paid
105	205	Surcharge - late filing fee or oath	0.00
127	227	Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet	0.00
130	230	Non-English specification	0.00
147	247	For filing a request for reconsideration	0.00
112	212	Requesting publication of SR prior to Examiner action	0.00
113	213	Requesting publication of SR after Examiner action	0.00
115	215	Extension for reply within first month	0.00
116	216	Extension for reply within second month	0.00
117	217	Extension for reply within third month	0.00
118	218	Extension for reply within fourth month	0.00
119	219	Extension for reply within fifth month	0.00
110	210	Notice of Appeal	0.00
120	220	Filing a brief in support of an appeal	0.00
121	221	Request for oral hearing	0.00
126	226	Petition to institute a public use proceeding	0.00
140	240	Petition to revive - unavoidable	0.00
141	241	Petition to revive - unintentional	0.00
142	242	Utility issue fee (or refund)	0.00
143	243	Design issue fee	0.00
144	244	Plant issue fee	0.00
122	222	Petition to the Commissioner	0.00
123	223	Petitions related to provisional applications	0.00
125	225	Submission of Information Disclosure Sheet	0.00
001	40	Recording each patent assignment per property (times number of properties)	0.00
145	245	Filing a submission after final rejection (37 CFR 1.129(a))	0.00
149	249	For each additional invention to be examined (37 CFR 1.129(b))	0.00
Other fee (specify)			0.00
Other fee (specify)			0.00

* Reduced by Basic Filing Fee Paid

SUBTOTAL (3) (3) 0.00

SUBMITTED BY

Typed or Printed Name	Nicholas J. DeBenedictis	Reg. Number	25,670
Signature	<i>Nicholas J. DeBenedictis</i>	Date	10/30/2000
		Deposit Account User ID	

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, Patent and Trademark Office, Washington, DC 20221. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO patent@uspto.gov Commissioner for Patents, Washington, DC 20221.

10/30/00

000001-103000

CERTIFICATION UNDER 37 CFR 1.18

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service on this dated October 30, 2000 in an envelope as "Express Mail Post Office to Addressee" Mailing Label Number EJ780456301B addressed to the: Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Carol F. Hill

(Name of person mailing paper)

Carol F. Hill
(Signature of person mailing paper)

IR 3468 CIP

Solar Control Coated Glass

David A. Russo

Clem S. McKown

Christophe Roger

Jeffery Lee Stricker

Reference to Related Application

The present application is a continuation-in-part of United States Patent Application Serial No. 09/249,761 filed February 16, 1999 which is incorporated herein by reference.

Background of Invention

This invention relates to coated glass used in residential, architectural and vehicle windows and miscellaneous applications where both solar control and low emissivity properties are desired. The coatings for solar control and low emissivity contain tin oxide having various dopants. The invention avoids the need for an anti-iridescence underlayer. The glass articles may be of any shape but are typically flat or curved. The glass composition can vary widely but is typically soda lime glass produced by the float process. It may be annealed, heat strengthened or tempered.

Description of Prior Art

Solar-control is a term describing the property of regulating the amount of solar heat energy which is allowed to pass through a glass article into an enclosed space such as a building or an automobile interior. Low emissivity is a term describing the property of an article's surface wherein the absorption and emission of mid-range infrared radiation is suppressed, making the surface a mid-range infrared reflector and

5

10

15

20

30

and is doped with a relatively low level of antimony. The two films may be superimposed, one on another, or may be applied to opposite sides of the glass substrate. In either case, these solar-control coatings do not contribute significant low emissivity properties to the glass article.

5 US Patent 4,286,002 teaches a heat absorbing glass designed to convert incident sun rays into heat energy that is transferred to a working fluid for heat transfer. Accordingly, the coated glass absorbs at least 85% of the solar wavelength range rays and has a relatively low emissivity characteristic of less than 0.2. The coatings are positioned on the outside of the glass (i.e. the side facing the sun) and the fluid for heat transfer contacts the inside surface of the glass. The coatings comprise a first coating of metal oxides deposited on the smooth glass layer which oxides are selected from tin, antimony, indium, and iron and a second coating of metal oxides deposited on the first coating selected from the same group of metals. The films as designed will have very low visible transmissions and no teaching on the control of reflected color is given.

10 US Patent 4,601,917 teaches liquid coating compositions for producing high-quality, high-performance, fluorine-doped tin oxide coatings by chemical vapor deposition. One of the uses of such coatings is in the production of energy-efficient windows, also known in the trade as low-E or low-E windows. Methods of producing the coated glass are also described. This patent does not teach how to produce coated glass articles which possess both solar-control and low emissivity properties.

15 US Patent 4,504,102, assigned to Kabushiki Kaisha Toyota Chou, describes glass coated with infrared shielding multilayers comprising a visible light transparent substrate and an overlying component lamination consisting of "at least one infrared shield layer and at least one interferential reflection layer alternatively lying on each other" Indium oxide doped with Sn is used in the examples as the infrared shield layer and TiO_2 was used as the interferential shield layer. In order to reduce iridescence the infrared shield layer and the interferential reflection layer thickness must have a value of one quarter lambda ($\lambda/4$) with a permissible deviation of from 75% to 130% of $\lambda/4$. Although other formulations are disclosed for the infrared shield layer and the interferential reflection layer such as SnO_2 with or without dopants,

09699681-103000

(3)

(see column 6 lines 12 to 27), however, the specific combination of doped SnO₂ layers of the present invention that accomplishes solar control, low emissivity and anti-iridescence without requiring a lambda/4 thickness limitation is neither disclosed nor exemplified to suppress iridescence or color reflection.

5 US Patent 4,583,815, also assigned to Kabushiki Kaisha Toyota Chou describes a heat wave shield laminate consisting of two indium tin oxide overlayers containing different amounts of tin. Antireflection layers, above or below the indium tin oxide layers are also described. Other formulations are disclosed for the infrared shield layer and the interferential reflection layer such as SnO₂ with a dopant that becomes a positive ion with a valence of +5 such as Sb, P, As, Nb, Ta, W, or Mo or an element such as F which readily becomes a negative ion with a valence of -1, (see column 22 lines 17 to 23). However, the specific combination of doped SnO₂ layers of the present invention that accomplishes solar shielding, low emissivity and anti-iridescence is neither disclosed nor exemplified. There is no claim to tin oxide layers nor any teaching in the specification to describe the composition of such layers, e.g. the ratio of dopant to tin oxide. It should also be noted that the teaching leads to the use of the same dopant in both layers (indium tin oxide) whereas in the instant patent application, one layer must contain a different dopant than the other layer.

10 US Patent 4,828,880, assigned to Pilkington PLC, describes barrier layers which act to inhibit migration of alkali metal ions from a glass surface and/or act as color suppressing underlayers for overlying infrared reflecting or electrically conducting layers. Some of these color suppressing layers are used in solar-control or low emissivity glass construction.

15 US Patent 4,900,634 assigned to Glaverbel discloses a pyrolytic coating of tin oxide containing a mixture of fluorine and antimony dopants coated on glass and imparting low emissivity and a specific haze reduction factor of at most 1.5.

20 US Patent 5,168,003, assigned to Ford Motor Company, describes a glazing article bearing a substantially transparent coating comprising an optically functional layer (which may be low emissivity or solar control) and a thinner anti-iridescence layer which is a multiple gradient step zone layer. Antimony doped tin oxide is mentioned as a possible alternative or optional component of the exemplified low emissivity layer.

0 6 9681-103000

US Patent 5,780,149, assigned to Libbey-Owens-Ford describes solar control coated glass wherein at least three coating layers are present, first and second transparent coatings and an iridescence suppressing layer lying between the glass substrate and the transparent upper layers. The invention relies upon the transparent layers having a difference in refractive indices in the near infrared region greater than the difference of indices in the visible region. This difference causes solar heat to be reflected in the near IR region as opposed to being absorbed. Doped metal oxides which have low emissivity properties, such as fluorine doped tin oxide, are used as the first transparent layer. Metal oxides such as undoped tin oxide are used as the second layer. No NIR absorbing combinations are described.

EP 0-546-302-B1 issued July 16, 1997 and is assigned to Asahi Glass Co. This patent describes coating systems for solar-control, heat treated (tempered or bent) glass comprising a protection layer based on a metal nitride. The protection layer or layers are used to overcoat the solar-control layer (to prevent it from oxidizing during thermal treatment). As a solar control layer, many examples are provided including tin oxide doped with antimony or fluorine. However, the specific combination of doped SnO₂ layers of the present invention that accomplishes solar control, low emissivity and anti-iridescence without following Gordon's teachings is neither disclosed nor exemplified.

EP 0-735-009-A1 is a patent application that was published in February 1996 and is assigned to Central Glass Co. This patent application describes a heat-reflecting glass pane having a multilayer coating comprising a glass plate and two layers. The first layer is a high refractive index metal oxide based on Cr, Mn, Fe, Co, Ni or Cu, the second layer is a lower refractive index film based on a metal oxide such as tin oxide. Doped layers and low emissivity or NIR absorbing combinations are not disclosed.

WO 98/11031 This patent application was published in March 1998 and assigned to Pilkington PLC. It describes a high performance solar-control glass comprising a glass substrate with coatings comprising a heat-absorbing layer and a low emissivity layer of a metal oxide. The heat-absorbing layer may be a metal oxide layer. This layer may be doped tungsten, cobalt, chromium, iron molybdenum, niobium or vanadium oxide or mixtures thereof. The low emissivity layer may be doped tin oxide.

096 9681-103000

In a preferred aspect of the invention, an iridescence-suppressing layer or layers is incorporated under the coating comprising a heat-absorbing layer and a low emissivity layer. This application does not disclose or suggest the specific combination of doped SnO₂ layers of the present invention that accomplishes solar control, low emissivity and anti-iridescence without requiring a "Gordon" type underlayer to suppress iridescence or color reflection.

Canadian Patent 2,193,158 discloses an antimony doped tin oxide layer on glass with a tin to antimony molar ratio of 1:0.2 to 1:0.5 that reduces the light transmission of the glass.

Dopant Effects in Sprayed Tin Oxide Films, by E. Shanthi, A. Banerjee and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, Vol 88, 1981 pages 93 to 100 discusses the effects of antimony, fluorine, and antimony-fluorine dopants on the electrical properties of tin oxide films. The article does not disclose any optical properties of the antimony-fluorine films nor the effect on transmitted or reflected color.

UK Patent Application GB 2,302,101 A assigned to Glaverbel describes a glass article coated with an antimony/tin oxide film of at least 400 nm containing an Sb/Sn molar ratio from 0.05 to 0.5, with a visible transmittance of less than 35%. The films are applied by aqueous spray CVD and are intended for privacy glass applications. Haze reducing undercoats are taught as well as thick layers with low Sb/Sn ratios which have low emissivity properties as well as high solar absorptency. It also teaches that it is possible to provide one or more additional coating layers to achieve certain desirable optical properties. None of these properties other than haze are mentioned. The application teaches nothing about thinner layers, the use of more than one dopant, or the control of film color.

UK Patent Application GB 2,302,102 A also assigned to Glaverbel describes a glass substrate coated with a Sn/Sb oxide layer containing tin and antimony in a molar ratio of from 0.01 to 0.5, said layer having been deposited by CVD, whereby the coated substrate has a solar factor (solar heat gain coefficient) of less than 0.7. The coatings are intended for window applications and have luminous transmittances between 40 and 65% and thicknesses ranging from 100 to 500 nm. Haze reducing undercoats are claimed and low emissivity can be imparted to the coatings by a

09699681.103000

54

judicious choice of the Sb/Sn ratio. Like the previous application, the teaching of providing one or more additional coating layers to achieve certain desirable optical properties is mentioned. Also low emissivity layers of fluorine doped tin oxide can be deposited over the Sb/Sn layers or fluorine components can be added to the Sb/Sn reactants to give low emissivity films which contain F, Sb and Sn. The last two methods were not favored because of the added time and cost of adding a third layer and the fact that the emissivity of the Sb/F films was raised and not lowered. No mention of color control or color neutrality is found.

GB 2,200,139, assigned to Glaverbel teaches a method of depositing a coating by the spray application of solutions containing tin precursors, fluorine containing compounds and at least one other dopant selected from the group antimony, arsenic, vanadium, cobalt, zinc, cadmium, tungsten, tellurium or manganese.

Previously, glass manufacturers have managed heat transport through windows by the use of absorbing and/or reflecting coatings, glass tints, and post-applied films. Most of these coatings and films are designed to control only one portion of the solar heat spectrum, either the NIR, i.e. near infra red component of the electromagnetic spectrum having a wavelength in the range of 750 - 2500 nm or the mid IR component of the electromagnetic spectrum having a wavelength on the range of 2.5 - 25 microns. A product has been designed to control the entire heat spectrum, however Sputtered metal/dielectric film stacks while effective, have limited durability and must be protected and sealed within the center section of a multipane insulated glass unit (IGU). What is needed is a total solar control film or combination of films that can be easily applied by pyrolytic deposition during the glass making operation which yields an article which has an acceptable visible transmission, reflects or absorbs the NIR, reflects the mid-IR, and is neutral or close to neutral in color.

The above references either alone or in combination do not teach or suggest the specific combination of doped SnO₂ layers of the present invention that accomplishes solar control, low emissivity and anti-iridescence without requiring a "Gordon" type underlayer.

09699681.103000

Summary of the Invention

The present invention provides an improved solar-control glass that has acceptable visible light transmission, absorbs near infrared wavelength light (NIR) and reflects midrange infrared light (low emissivity or Low E) along with a preselected color within the visible spectrum for reflected light that can be controlled to a specific color or be made essentially colorless ("neutral" as defined hereinafter). Also provided is a method of producing the improved, coated, solar-control glass. The improved glass coating is a tin oxide coating with various dopants and haze modifiers in specific layers of the coating. One layer is a solar energy (NIR) absorbing layer comprising tin oxide having a dopant such as antimony. Another layer in the tin oxide coating is a low emissivity control layer capable of reflecting midrange infrared light and comprising tin oxide having fluorine and/or phosphorus dopant. A separate iridescence color suppressing layer as described in the prior art such as a "Gordon" layer is generally not needed to achieve a neutral (colorless) appearance for light reflected off the coated glass, however an iridescence suppressing layer or other layers may be combined with the multilayer tin oxide coating provided by the present invention. If desired, multiple solar control and/or multiple low emissivity layers can be utilized. The NIR layer and the low emissivity layer are separate portions of a single tin oxide film since both layers are composed of doped tin oxide. A method of producing the coated solar control glass is also provided. In addition, the present invention controls or changes the color of transmitted light through the addition of color additives to the NIR layer. Surprisingly the dopant fluorine that produces a noncolored tin oxide film functions as a color additive when added as an additional dopant to the NIR layer and modifies the color of transmitted light through the NIR film.. Also provided are haze reducing dopants in specific layers of the tin oxide coating.

Brief Description of the Drawings

Figures 1 through 4 and 8 through 15 depict a cross-section of coated glass having different numbers of layers or films in different stacking sequences for the tin oxide layer on a glass substrate. Figures 5 and 6 graphically depict the solar control achieved with antimony doped films at various concentrations of dopant and various

000001-189669 0

137

film thicknesses on window panes, i.e. a single pane of glass, or on insulated glass units (IGU) which are a composite of at least two glass panes. Figure 7 depicts the color spectrum in terms of Commission Internationale de L'Eclairage (C.I.E.) x and y coordinates and the specific color achievable with various film thickness and dopant concentrations. The English translation for C.I.E. is International Commission on Illumination. Figure 15 shows haze reduction values for tin oxide coatings of the present invention with and without haze reducing additives in the NIR layer, 28. Figures 16, 17, 18 and 19 graphically depict data developed in the examples.

Objects of The Invention

000001-18966960

10 An object of the invention is to prepare a transparent article with controlled reflected color (even neutral color as defined herein,) that will absorb solar near infrared (NIR) wavelength radiation and reflect mid-range infrared heat (low emissivity) comprising glass having a tin oxide coating composed of two thin film layers containing doped SnO_2 with haze reducing additives or dopants in at least one

15 of the layers. Another object is the application of the layers by atmospheric pressure chemical vapor deposition (CVD) techniques, or by other processes such as solution spray or vaporized/sublimed liquids/solids can be utilized. The preferred method of application for this invention is atmospheric pressure CVD using vaporized liquid precursors. Another object is to provide multiple solar control and/or low emissivity

20 layers along with other layers in combination with the solar control or low emissivity layer. Another object is to provide a solar control film or combination of films that can be easily applied by pyrolytic deposition during the glass making operation which yields an article which has an acceptable visible transmission, reflects or absorbs the NIR, reflects the mid-IR (low-E), and is neutral or close to neutral in color, the production of which is an object of the present invention. Another object of the invention is to

25 control the color of transmitted light independently from the color of reflected light by the addition of color additives in the NIR layer.

Detailed Description of Invention and Preferred Embodiments

Solar control and low emissivity coated glass is produced by depositing on a

heated transparent substrate at least two layers, a low emissivity layer comprising a SnO_2 film containing fluorine and/or phosphorus dopant and a NIR absorbing layer comprising a SnO_2 film containing as a dopant antimony, tungsten, vanadium, iron, chromium, molybdenum, niobium, cobalt, nickel or mixtures thereof. This combination has been found to effectively control the solar and radiative heat portions of the electromagnetic spectrum such that a window coated with these films will have greatly enhanced properties.

Solar control properties are typically expressed in terms of solar heat gain coefficient (SHGC) and U-value. SHGC is a measure of the total solar heat gain through a window system relative to the incident solar radiation, while the U-value (U) is the total heat transfer coefficient for the window. The SHGC of the coated glass is primarily dependent on the thickness and the antimony content of the NIR absorbing film (see Figures 5 and 6) while the U-value depends primarily on the film's emissivity and the window construction. SHGC measured at center of glass can range from about 0.40 to 0.80 while U values measured at center of glass can vary from about 0.7-1.2 for a single pane coated with the preferred embodiment films. In an insulated glass unit (IGU) the SHGC's decrease to ~0.30 with U-values as low as ~0.28.

Both the reflected and transmitted color of the coated glass of the present invention can be controlled. In addition the amount of visible light transmitted through the coated glass can be controlled between about 25-80% by controlling the thickness of the NIR and low emissivity films and the concentration of dopant in the NIR film. Transmitted color, i.e. the color of light transmitted through the coated glass can be controlled separately from the reflected color by the addition of a color-effective quantity of a color additive to the NIR layer of the coating. The reflected color can vary from almost neutral to red, yellow, blue or green and can be controlled by varying the film thickness and dopant content of the layers. Surprisingly, color neutrality as defined herein can be achieved for reflected color without the need of an anti-iridescent layer. Although the refractive indices of the NIR and low emissivity films are different, the reflected color does not depend on classical interference phenomena originally discovered by Gordon (U.S. Patent 4,1887,336). Observed reflected color is unexpectedly controlled by the combination of absorption and reflection achieved by

09699681.103000

134

the NIR layer (absorption) and the reflection achieved by the low-emmissivity layer or layers. The absorption of the NIR layer can be controlled by varying the thickness of its SnO_2 layer and the concentration of the dopant in the NIR layer, usually antimony. The reflectance of the low emissivity layer can be controlled by varying the thickness of its SnO_2 layer and the concentration of the dopant in the low emissivity layer, usually fluorine. The low emissivity layer composed of SnO_2 containing a fluorine or phosphorous dopant is sometimes abbreviated herein as TOF or TOP while the NIR layer of SnO_2 when it contains an antimony dopant is sometimes abbreviated herein as TOSb.

The preferred embodiment of this invention utilizes a tin oxide coating that has a fluorine doped tin oxide (TOF) layer as the low emissivity layer with an antimony doped tin oxide (TOSb) layer as the NIR layer and with a haze reducing additive in at least one of the layers preferable in the layer deposited directly onto the glass. TOF films and their deposition processes onto glass are known in the art and referred to as low emissivity films. The NIR absorbing film is also a SnO_2 film but contains a different dopant than the low emissivity layer. The dopant in the NIR layer is preferably antimony although the dopant can be an element selected from the group consisting of antimony, tungsten vanadium, iron, chromium, molybdenum, niobium, cobalt, nickel, and mixtures thereof. A mixture of one or more dopants can be used in the NIR layer, however the low emissivity layer must contain a low emissivity dopant that imparts significant conductivity to the layer such as fluorine or phosphorous, although other dopants may be used in combination with the low emissivity dopant. Since the low emissivity and the NIR layers of the present invention both utilize SnO_2 as the metal oxide matrix containing a dopant, the NIR and the low emissivity layers are preferably part of a single film having a dopant gradient or layers having different dopants.. A single film utilizing a dopant gradient is depicted in Figure 3 as film 16. In film 16 there is a dopant gradient with the NIR dopant having a higher concentration than the other dopant(s) at one surface of the film, either surface 18 or 22, and the low emissivity dopant having a higher concentration than the other dopants at the other surface of the film. This results in a change or gradient in the concentrations of the NIR and low emissivity dopants between surface 18 and surface 22. At some

000001-18966960

intermediate point 20 between surface 18 and surface 22 the concentration of the NIR dopant changes from being the highest concentration dopant on one side of point 22 to no longer being the highest concentration dopant on the other side of point 22. Figure 8 shows the low e film, 10, above the NIR film 12. The NIR film 12 in Figure 8 has a concentration gradient for the NIR dopant in the tin oxide film with a lower concentration of the dopant closer to the low e film 10. The coated glass of Figure 9 is similar to the structure shown in figure 8 with the exception that the concentration gradient of the NIR dopant, usually antimony, is higher near the low e film 10 and lower nearer the substrate. Film 12 is different than film 16 shown in Figure 3 in that film 12 is a NIR film while film 16 has both NIR and low e properties and contains both a low e dopant and a NIR dopant with a concentration gradient for the low e dopant and a concentration gradient for the NIR dopant. Figures 10, 11, 12 and 13 show the NIR layer as two distinct films, 28 and 30. Film 28 is shown as being thicker than film 30 and the total thickness of the NIR layer is the sum of the thicknesses of films 28 and 30 and should be within the range of thicknesses stated above for the NIR layer and preferably from 80 to 300nm. In Figures 10 and 11, films 28 and 30 are adjacent each other, while in Figures 12 and 13, films 28 and 30 are on opposite sides of low e film 10. The concentration of dopant in film 28 is preferably different than the concentration of dopant in film 30.

Figure 14 shows a bilayer tin oxide film deposited directly on a glass substrate 14 with the lower layer 32 being one section, 34 having a haze reducing additive and other portion, 36 without an haze reducing additive, while the top layer, 10 is a low emissivity layer such as fluorine doped tin oxide.

Figure 15 shows haze reduction values for tin oxide coatings of the present invention with and without haze reducing additives in the NIR layer, 32. Shown are four glass substrates each having an antimony doped tin oxide NIR layer, 32, about 2400 angstroms thick beneath a fluorine doped low e layer, 10 each about 3000 angstroms thick. In the coated glass on the left, haze was 1.13% verses 0.72% when TFA was added to the NIR layer shown on the second from the left. Continuing to the right in Figure 15, the haze of the bilayer coating 32 and 10, is 0.84 when water was withheld during the deposition of the first 550 (approximately) angstroms of the NIR

layer, verses a haze of 0.70 shown in the far right bilayer coated glass in which the TFA but no water was present among the precursors that deposited the first 550 angstroms of NIR layer 32

The preferred embodiment of this invention uses an antimony doped film as the NIR film. Such a film can be deposited by a number of techniques including spray pyrolysis, PVD and CVD methods. Spray pyrolysis is known and disclosed in patents such as Canadian patent 2,193,158. CVD methods for depositing SnO_2 films with or without dopants and the chemical precursors for forming SnO_2 films containing dopants are well known and disclosed in U.S. Patents 4,601,917, and 4,285,974. Preferred is CVD deposition of the SnO_2 layers containing dopants according to known methods directly on a float glass manufacturing line outside of or within the float glass chamber utilizing conventional on-line deposition techniques and chemical precursors as taught by U.S. Patent 4,853,257 (Henery). However the SnO_2 films containing dopants can be applied as layers on glass utilizing other processes such as solution spray or vaporized/sublimed liquids/solids at atmospheric pressure. When the application is by solution spray the same SnO_2 precursors and dopants are dissolved in a suitable non-reactive solvent and applied by known spray techniques to the hot glass ribbon at atmospheric pressure. Suitable solvents for the solution spray application as taught in Canadian Patent Application 2,193,158 include alcohols such as ethanol and isopropanol, ketones such as acetone and 2-butanone, and esters such as ethyl acetate and butyl acetate. The preferred method of application for this invention is atmospheric pressure CVD using vaporized liquid precursors. The process is very amenable to existing commercial on-line deposition systems. The precursors of the preferred embodiments are economical to apply, will enable long coating times, will reduce the frequency of system clean-out, and should be able to be used with little or no modification to existing glass float line coating equipment,

The coatings function by a combination of reflection and absorption. The low emissivity film reflects mid-IR heat in the 2.5-25 micron region of the spectrum while the NIR absorbing film absorbs heat primarily in the 750- 2500 nm region. While not to be bound thereby, the theory upon which we account for this effect is that in the NIR region, the plasma wavelength (PL - the wavelength where the low emissivity film

changes from a transmitter to a reflector of light energy) for the low emissivity film falls in the NIR region. In the area around the PL, the NIR absorption is the highest for the low emissivity film and when combined with a NIR absorbing film, increased absorbency takes place. The NIR absorbing films of our preferred embodiments are also doped semi-conductors and hence have reflective properties in the mid IR. This reflection coupled with the low emissivity film reflection gives an overall higher heat reflectance in the mid IR.

Preferably the SnO_2 is pyrolytically deposited on the glass using a tin precursor, especially an organotin precursor compound such as monobutyltin trichloride (MBTC), dimethyltin dichloride, dibutyltin diacetate, methyl tin trichloride or any of the known precursors for CVD deposition of SnO_2 such as those disclosed in US 4,601,917 incorporated herein by reference. Often such organotin compounds used as precursors for pyrolytic deposition of SnO_2 contain stabilizers such as ethanol. Preferably the concentration of stabilizers is less than 1% in order to reduce fire risks when contacting hot glass with such chemicals in the presence of oxygen. Precursors for the dopant in the NIR layer (antimony, tungsten, vanadium, iron, chromium, molybdenum, niobium, cobalt and nickel) are preferably halides such as antimony trichloride, however alkoxides, esters, acetylacetonates and carbonyls can be used as well. Other suitable precursors for the dopant and SnO_2 are well known to those skilled in the art. Suitable precursors and quantities for the fluorine dopant in the low emissivity SnO_2 layer are disclosed in U.S. Patent 4,601,917 and include trifluoroacetic acid, ethyltrifluoroacetate, ammonium fluoride, and hydrofluoric acid. Concentration of low emissivity dopant is usually less than 30% with preferred concentrations of low emissivity dopant from 1% to 15% by weight of dopant precursor based upon the combined weight of dopant precursor and tin precursor. This generally correlates to a dopant concentration in the low e film of from 1% to 5% percent based upon the weight of tin oxide in the low e film.

In our preferred embodiments, the properties depend on the thickness of the low emissivity and absorbing layers as well as the antimony content of the absorbing (NIR) film. The low emissivity film thickness can range from 200-450 nm with to 320nm being most preferred. The preferred NIR absorbing films can be deposited in

09699 1.103000

142

18966960 103000

a similar fashion as the low emissivity films using such methods as disclosed in U.S. Patent 4,601,917. The organotin precursors for the SnO_2 can be vaporized in air or other suitable carrier gases containing a source of O_2 and in precursor concentrations from 0.25 - 4.0 mol% (0.5 - 3.0 mol% more preferred). SnO_2 precursor concentrations are expressed herein as a percentage based upon the moles of precursor and the moles of carrier gas. Preferred concentrations of NIR dopant precursor are from about 1% to about 20% (2.5% to 7.5% more preferred and 3.0% to 6.0% most preferred) and are calculated using the weight of dopant precursor and the weight of SnO_2 precursor. Particularly preferred is an antimony dopant using antimony trichloride as the precursor at about 2% to about 8% by weight with about 4.0% by weight particularly preferred. This correlates to a similar antimony mass percent in the tin oxide NIR film.

The coated glass of the present invention is depicted in the figures. Figure 1 shows the films in cross section. The film thicknesses can range from 200 to 450 nm for the low emissivity film (item 10) and for the NIR film (item 12) from 80 to 300 nm. The preferred thickness is 250 to 350 nm for the low emissivity film and 200 to 280 nm for the NIR film. Most preferred is 280 to 320 nm for the low e film and 220-260 nm for NIR film. Using films of the preferred embodiments, solar control coated glass can be produced with a Neutral-blue Color which is defined herein as coated glass having reflected light predominately within C.I.E. chromaticity coordinates values of x between 0.285 and 0.310 and y between 0.295 and 0.325. The definition of Neutral-blue is shown in Figure 7 by the area within the box labeled Neutral-blue Color. As shown in Figure 7, with examples 15, 20 and 22, controlled or preselected reflected color close to neutral color but slightly to the yellow side of neutral can be produced (x values of up to 0.325 and y values of up to 0.33), but such essentially neutral to slightly yellow shades of reflected color are not appealing to consumers. Figure 2 shows the two films or layers in the opposite sequence than that shown in Figure 1. In Figure 2, the low emissivity film is closer to the glass 14 than the NIR film 12. Figure 3 shows the NIR and the low emissivity layers integrated into a single SnO_2 film 16 having a dopant gradient within film 16. Film 16 has a preponderance of one dopant (e.g. the low emissivity dopant, fluorine) at the upper surface, 18, away from the glass 14 and a preponderance of the other dopant (e.g. the NIR dopant such as antimony)

NY

at the film surface 22 nearer the glass. The concentration of dopant changes from surface 18 to surface 22, so that one dopant changes from greater than 50% of the dopants at surface 18 to approximately 0% at surface 22. At an intermediate point 20, below upper surface 18, the predominant dopant at that point in the film changes from the predominant dopant at surface 18 to the predominant dopant at surface 22. Either the NIR dopant or the low emissivity dopant (fluorine) can be the predominant dopant at surface 18 with the other dopant the predominant dopant at surface 22. Figure 4 depicts a coated glass having additional layers 24 and 26 in addition to a low emissivity layer 10 and NIR layer 12. The additional layers 24 and 26 can be additional low emissivity and/or NIR layers or other conventional layers used to coat glass such as a tinting layer. For example 12 can be a NIR layer (e.g. antimony doped tin), 10 a low emissivity layer (fluorine doped tin) and 24 another NIR layer. 26 can be another low emissivity layer or some other conventional layer. The concentration of dopant when more than one low emissivity layer is utilized may be the same or different and the thickness of each low emissivity layers may also be the same or different. Likewise, when more than one NIR layer is utilized, the concentration of dopant and the selection of dopant (antimony, tungsten, vanadium, iron, chromium, molybdenum, niobium, cobalt and nickel) can be the same or different and the thickness of each NIR layer can be the same or different. Generally the dopant for the NIR layer has been discussed herein mostly in terms of antimony, it must be understood that the dopant in the NIR layer can be selected from the group consisting of antimony, tungsten, vanadium, iron, chromium, molybdenum, niobium, cobalt, nickel and mixtures thereof. Likewise, in the gradient layer embodiment of the invention as depicted in Figure 3, the predominant dopant at the NIR surface either surface 18 or 22 can be selected from the group consisting of antimony, tungsten, vanadium, iron, chromium, molybdenum, niobium, cobalt, nickel and mixtures thereof, it only being essential that the low e dopant, e.g. fluorine, be the predominant dopant at the opposite surface. Combined with a gradient layer can be one or more NIR or low emissivity layers such as layers 10 and 12 in figures 1 to 3 and/or other conventional layers.

Water is preferably used to accelerate the deposition of SnO_2 film onto glass as taught by U.S. Patent 4,590,096 (Lindner) and used in concentrations from ~0.75

000001-18966960

145

to 12.0 mol% H₂O based upon the gas composition.

Another embodiment of this invention is the reduction of film haze. Haze is due to the scattering of incident light when it strikes a surface. It can be caused by surface roughness due to large crystallite size, a wide range of crystallite sizes and/or particulates imbedded in the film surface. It can also be caused by voids (holes) in the film due to the volatilization of an intermediate by-product such as NaCl. The films deposited by this invention have haze that is predominantly caused by surface roughness. Haze is reduced by the judicious inclusion or exclusion of certain additives in the coating process either at the glass-film interface or at the bi-layer film interface. By controlling the rugosity within the film layers in this manner, the rugosity and hence the haze of the top layer in the bilayer tin oxide coating is reduced. This is an improvement over the prior art which obtains haze reduction by adding an auxiliary layer on top of the functional layer. The sole purpose of the prior art auxiliary layer is to level the rough surface of the functional layer by filling in the areas between crystallite peaks and valleys.

One of these rugosity reducing additives is fluorine in either an inorganic form like HF or an organic form like trifluoroacetic acid (TFA) or ethyl trifluoroacetate for example. Other fluorine sources suitable for haze reduction are difluoroacetic acid, monofluoroacetic acid, antimony tri and pentafluoride, and ethyl trifluoroacetate. When fluorine is present in all or part of the TOSb undercoat, the crystallite size is significantly decreased and the overall film haze is reduced. SEM micrographs show that the crystallite size of the topcoat has been affected by the reduced crystallite size of the undercoat. Other additives that have been found to be effective in reducing haze are acids such as acetic, formic, propionic, methanesulfonic, butyric and its isomers, nitric and nitrous acid. Haze also can be reduced by the exclusion of certain additives such as water. When water is not present during the deposition of the first few hundred angstroms of the undercoat, the overall crystallite size is reduced. Haze can also be reduced by combining one or more of the above aspects. If TFA is included in the deposition process when water is being excluded, the overall film haze is reduced. For example, when water is removed from the deposition of the first 50-60 nm of the TOSb layer, overall film morphology is reduced and haze values of ~0.8% are

096996 1.10300

146

achieved. If TFA is added and water excluded from the deposition of the first 50-60 nm of the TOSb layer, similar morphology effects and haze values are recorded.

Fluorine, when added as a dopant into a tin oxide film, decreases emissivity and increases film conductivity. However, it is not functioning as such a traditional dopant in this invention when it is added to the antimony doped layer of the tin oxide coating. It functions in the antimony doped layer as a modifier of the crystallite size of the antimony doped tin oxide as manifested in the reduction of overall film haze (measured on a hazemeter and confirmed by SEM micrographs). The increase in sheet resistance with the associated increase in emissivity, shown in the results in Table 3, confirms the function of the added fluorine to the antimony doped tin oxide layer (TOSb). When fluorine is present in the TOSb layer, the resultant emissivity of the combined layer is increased, not decreased as would be expected if it were functioning as a dopant. While not willing to be bound to the explanation, it is believed that fluorine may preferentially bind to the antimony sites thereby effectively removing both as dopants in the film and hence the overall film emissivity would increase.

Another embodiment of the invention provides the ability to change the transmitted color of the coated glass. Transmitted color refers to the color perceived by a viewer on the opposite side of the coated glass from the source of light being viewed, while reflected color is the color perceived by a viewer on the same side as the source of light being viewed. Transmitted light can be effected by adding additional dopants to the NIR film. As previously explained, the NIR layer contains a dopant selected from the group consisting of antimony, tungsten, vanadium, iron, chromium, molybdenum, niobium, cobalt and nickel. The color of transmitted light through the NIR layer can be changed by adding an additional dopant different then the first dopant in the NIR layer and selected from the group consisting of tungsten, vanadium, iron, chromium, molybdenum, niobium, cobalt, nickel or a combination of more then one additional dopant to the NIR layer. The haze additive, fluorine, can also effect transmitted color. As shown in examples 40-43, the addition of a fluorine precursor, such as trifluoroacetic acid (TFA) to a NIR precursor solution such as SbCl₃/MBTC, produces a film whose transmitted color is gray versus a blue transmitted color for an antimony doped tin oxide layer without fluorine dopant. The additive has little or no

000001-18966960

147

effect on reflected light and accordingly, a coated glass can be produced having a reflected light that is different than its transmitted light.

Dopants in the NIR layer such as vanadium, nickel, chromium and non-traditional color additives such as trifluoroacetic acid (TFA) can be added to the TO:Sb precursors in 1-5 wt% (based on the total wt of precursor and additive) to effect transmitted color changes in the final film construction while not significantly affecting overall reflected color neutrality.

The preferred embodiments of our invention will be exemplified by the following examples. One skilled in the art will realize that minor variations outside the embodiments stated herein do not depart from the spirit and scope of this invention.

The most preferred embodiments, at this time, to obtain a coated glass with low ϵ and NIR properties with neutral reflected color from a tin oxide coating composed of only two layers, irrespective of haze, are described in Examples 1 to 30. One layer is about a 3000Å thick TO:F film (fluorine doped tin oxide) in combination with about a 2400Å TO:Sb (antimony doped tin oxide) film on glass. The film thickness for the TO:F layer can range from ~2800-3200Å and still achieve the surprising result of a neutral reflected color. The fluorine concentration can range from ~1-5 atomic%. The TO:Sb film thickness can range from ~2200-2600Å with an antimony concentration from ~3-8% and still achieve the surprising result of a neutral reflected color for the coated glass. Within the preferred thickness and dopant concentration ranges of the present invention, a solar control coated glass can be produced having a NIR layer and a low ϵ layer and having a Neutral-blue Color for reflected light, i.e. coated glass having reflected light predominately within C.I.E. chromaticity coordinates values of x between 0.285 and 0.310 and y between 0.295 and 0.325 as shown in Figure 7 by a box labeled Neutral-blue Color.

All SHGC and U values in the tables have been determined using the single band approach of the NFRC Window 4.1 program. Use of the more accurate multiband approach (spectral data file required) will improve the SHGC's by approximately 14%.

The C.I.E. tristimulus values for the reflected and transmitted colors of the coated articles can be calculated according to ASTM Standard E 308, with Illuminant

096 681-103000

C used as the standard illuminant. From this ASTM Standard E 308, the color of an object can be specified with one of several different scales. The scale used for the coated articles in this invention is the C.I.E. 1931 chromaticity coordinates x and y. One can easily translate to the C.I.E. 1976 L*, a*, b* opponent-color scale by using the following equations:

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

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

$$L^* = 116(Y/Y_0)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}]$$

$$b^* = 200[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}]$$

where X, Y, and Z are the C.I.E. tristimulus values of the coated article, and X₀, Y₀, and Z₀ are 98.074, 100.000, and 118.232, respectively, for Standard Illuminant C. from the L*, a*, b* values, the color saturation index, c*, can be calculated by the equation $c^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$. A color saturation index of 12 or less is considered neutral.

The definition of Neutral-blue Color for reflected light, i.e. coated glass having reflected light predominately within C.I.E. chromaticity coordinates values of x between 0.285 and 0.310 and y between 0.295 and 0.325 as shown in Figure 7 by a box labeled Neutral-blue Color correlates with C.I.E. 1976 L*, a*, b* of 37.85, -1.25, -5.9 and 39.62, -2.25, 1.5.

A sample conversion follows:

Example 40 (Table 3)

5.5 % SbCl₃

300/240 (F/Sb/Glass)

$$X = 9.797$$

$$Y = 9.404$$

$$Z = 12.438$$

$$x = 0.310$$

$$y = 0.297$$

$$L^* = 36.751$$

$$a^* = 4.624$$

179

$$b^* = -3.466$$

$$c^* = 5.778$$

Solar control properties of glass windows has been evaluated and rated by the United States of America, Environmental Protection Agency using an Energy Star rating system. An Energy Star rating for the Central Region of the United States requires a U-factor rating of 0.40 or lower and a SHGC rating of 0.55 or below. An Energy Star rating for the Southern Region of the United States requires a U-factor rating of 0.75 or lower and a SHGC rating of 0.40 or below. Coated glass having the NIR and Low e coatings of the present invention and when incorporated into windows of conventional design achieve the Energy Star ratings for the Central and/or Southern Region. For example a Vertical slider design window 3 feet wide by 4 feet high and having a frame absorption value of 0.5 as rated by the National Fenestration Rating Council (NFRC) and assembled with coated solar control glass of the present invention having a NIR film and a low e film within the preferred ranges for a Neutral-Blue Color achieves a SHGC of less than 0.40 and a U value of less than 0.64 for a monolith glass construction with a frame U-value of 0.7 or less and achieves a SHGC of less than 0.38 and a U value of less than 0.48 for an Insulated Glass Unit (IGU) construction made up with 2.5 mm clear lite, 0.5 inch air gap and NIR and Low e coatings on the #2 surface of the outer lite and a frame U-value of 1.0 or less.

The examples will substantiate that with a minimum of two doped SnO_2 layers, an excellent solar control coated glass can be produced having a preselected reflected color. Tables 1, 2 and 3 present the data while Figures 5 and 6 show graphically how the solar properties of the coated glass vary with dopant concentrations and film thickness primarily of the NIR film. Figure 7 plots the x and y C.I.E. chromaticity coordinates of a representative selection of coated glass of Examples 1 to 30. As seen in Figure 7, specific combinations of film thicknesses for both the NIR and low emissivity films and specific dopant(s) concentrations can be utilized to produce a coated, solar control glass with any desired color for light reflected off the coated surface of the glass, such as red, green, yellow, blue and shades thereof or Neutral-blue Color. It is particularly surprising that a Neutral-blue Color can be achieved with

a NIR and a low emissivity layers but without an anti-iridescence layer such as taught by Gordon.

While the inventive features of the present invention can be achieved with only two layers, a NIR layer and a low emissivity layer, multilayer embodiments are within the scope and content of the invention. The multilayers can be additional NIR and/or low emissivity layers or other functional or decorative layers. Multilayer embodiments include TOSb/TOF/TOSb/Glass, or TO/TOF/TOSb/Glass, or TO/TOSb/TOF/Glass with TO being just a tin oxide film. When multiple NIR or low emissivity layers are used, the dopant concentrations or dopant selection in each NIR or low emissivity film need not be the same. For example when two NIR layers are used in combination with at least one low emissivity layer, one NIR layer can have a low level of antimony dopant (e.g. 2.5%) to give some reflectance in the mid IR range and one layer can have a higher level ($\geq 5\%$) to give NIR absorbency. The terms layer and film are generally used herein interchangeably except in the discussion of gradient film depicted in Figure 3 in which a portion of the film is referred to as a layer having a dopant concentration different than the dopant concentration in another layer of the film. In the method of making the coated glass of the present invention as demonstrated in the examples, the glass is contacted sequentially with carrier gas containing precursors. Accordingly, the glass may have a coating on it when it is contacted a second time with a carrier gas containing precursors. Therefore, the term "contacting glass" refers to either direct contact or contact with one or more coatings previously deposited on the glass. The best ways to practice the haze reduction aspects of this invention are described in Examples 40 - 43 and 48 - 61. The results are summarized in Tables 3, 4, and 5.

Examples 1 to 30

A 2.2 mm thick glass substrate (soda lime silica), two inches square, was heated on a hot block to 605 to 625°C. The substrate was positioned 25 mm under the center section of a vertical concentric tube coating nozzle. A carrier gas of dry air flowing at a rate of 15 liters per minute (l/min) was heated to 160°C and passed through a hot wall vertical vaporizer. A liquid coating solution containing ~95 wt% monobutyltin trichloride and ~5 wt% antimony trichloride was fed to the vaporizer via a syringe

09699681.103000

pump at a volume flow designed to give a 0.5 mol% organotin concentration in the gas composition. A quantity of water was also fed into the vaporizer at a flow designed to give a 1.5 mol% water vapor in the gas mixture. The gas mixture was allowed to impinge on the glass substrate at a face velocity of 0.9 m/sec for ~6.1 seconds resulting in the deposition of a film of antimony doped tin oxide ~240 nm thick. Immediately following, a second gas mixture was used consisting of a precursor composition of 95 wt% monobutyltin trichloride and 5 wt% trifluoroacetic acid, along with water in the same concentrations and carrier gas as used before to deposit the antimony doped SnO₂ layer. This second gas mixture was allowed to impinge on the coated substrate for ~6.7 seconds. A film of ~280nm of fluorine doped tin oxide was deposited. The bilayer film was very light blue in transmission and reflection. The optical properties were measured on a UV/VIS/NIR spectrophotometer and the sheet resistance was measured on a standard four point probe. The solar heat gain coefficient, U value and visible transmission for the center of the glass were calculated using the Window 4.1 program developed by Lawrence Berkeley National Laboratory, Windows and Daylight Group, Building Technologies Program, Energy and Environmental Division. The C.I.E. chromaticity x and y color coordinates were calculated using ASTM E308-96 from the visible reflectance data between 380-770 nm and the tristimulus values for Illuminant C. The analysis results for this film appears in Table 1, number 19. The procedure of this example was repeated 29 additional times with concentrations of chemical precursors and deposition times varied in order to produce coated glass samples having different thicknesses for the NIR and low emissivity layers and different dopant concentrations. The results are presented in Table 1.

Examples 31 to 38

The procedure of Example 1 was repeated, except that the vapor feed order was reversed. The fluorine doped tin oxide film was deposited first for ~8 seconds followed by the antimony doped tin oxide film for ~6 seconds. The resulting film was ~540 nm thick and composed of a low emissivity layer (TOF) of about 300 nm and a NIR layer (TOSb) of about 240 nm and had a similar appearance and reflected light color (Neutral-blue Color) as the film in example 19. The analysis results appear in

09899661.10300

Table 2, number 31. The procedure of this example was repeated 7 additional times with concentrations of chemical precursors and deposition times varied in order to produce coated glass samples having different thicknesses for the NIR and low emissivity layers and different dopant concentrations. The results are presented in Table 2

Example 39

The procedure of Example 1 was repeated but utilizing three precursor feed mixtures. The composition of the third mixture was 90 wt% monobutyltin trichloride, 5 wt% trifluoroacetic acid, and 5 wt% antimony trichloride. A gradient film was deposited by first depositing only the antimony doped tin oxide precursor of Example 1 for 70% of the time needed to deposit 240 nm. Then the mixed antimony/fluorine doped precursor was started. Both precursor mixtures would continue for 20 % of the total deposition time at which point the antimony precursor mixture was turned off. The antimony/fluorine mixed precursor was continued for the remaining 10% of the total deposition time for the 240 nm antimony film. At this point, the fluorine doped tin oxide film precursor feed was turned on. Both feeds were continued for 20% of the total time needed to deposit 300 nm of fluorine doped tin oxide. The mixed antimony/fluorine precursor feed was turned off and the fluorine doped tin precursor was continued for the remaining deposition time for the fluorine doped film. The resultant gradient coating layer is light blue in transmitted and reflected color (x=0.292, y=0.316) a SHGC = 0.50, a U value = 0.6, and a visible transmission about 45%. As shown in Figure 3, surface 22 of gradient film 16 would have essentially 100% antimony dopant while surface 18 would have essentially 100% fluorine dopant with a gradient in dopant concentration between surfaces 18 and 22 and all within a film matrix of SnO₂.

Examples 40 to 43

The procedure of Example 1 was used in Examples 40 to 43. The coating composition for the NIR layer in Examples 41 and 43 was composed of a fluorine, antimony, and tin precursor made by adding SbCl₃ and TFA to MBTC. This precursor

contained 0-5% by weight TFA, 5.2-5.5% by weight SbCl₃, and the remainder MBTC, and was co-fed with water into the second vaporizer. The carrier gas used for the second vaporizer was dry air at a rate of 15 l/min. The fluorine/antimony/tin precursor was added at a rate of 0.5 mole percent of total carrier gas flow, the water was added at a rate of 1.5 mole percent total carrier gas flow, and the vaporizer temperature was maintained at 160C. A soda-lime-silica glass substrate two inches square and 2.2 mm thick was preheated on a heater block to 605 to 625C. The heater block and substrate were then moved to a position directly beneath the vertical coater nozzle, with the substrate being 25mm beneath the coater nozzle. F/Sb/Sn/H₂O vapors from the second vaporizer were then directed onto the glass substrate, depositing a fluorine containing antimony doped tin oxide undercoat layer in examples 41 and 43. The velocity of the carrier gas was 0.9 m/s and the thickness of the doped tin oxide film was ~240 nm. Reaction byproducts and unreacted precursor vapors were exhausted from the substrate at a rate of 18 l/min. After the antimony and fluorine doped tin oxide undercoat was deposited, the coater nozzle valve was switched from the second vaporizer feed to the first vaporizer feed. MBTC/TFA/H₂O vapors from the first vaporizer feed were then directed onto the substrate, depositing a layer of fluorine doped tin oxide directly on top of the antimony/fluorine tin oxide undercoat. The velocity of the carrier gas was 0.9 m/s and the thickness of the fluorine doped tin oxide film was ~300 nm. The bilayer films in examples 41 and 43 (containing both F and Sb in the NIR undercoat) were light grey in transmitted color and neutral in reflected color. Examples 40 and 42 essentially reproduce examples 41 and 43 respectively but without fluorine in the NIR undercoat layer. The properties were measured and the results appear in Table 3. The results show how fluorine, as an additive in the NIR layer, acts as a color modifier as well as a haze reducer for both reflected and transmitted color. The transmitted colors, T_{vis} , x and y, of the films made with the TFA and Sb dopants in the NIR layer, Examples 41 and 43, are more neutral in reflected color and greyer in transmitted color than those which only contained Sb as a dopant in the antimony doped tin oxide NIR layer in examples 40 and 42. Furthermore, the antimony doped NIR layer with a color effecting quantity of fluorine dopant has greater transmission of visible light (increase in T_{vis} from 54.5 to 58.5 in example 41 versus

000001-18966660

53

254

example 42 with the some level of antimony dopant).

Table 3
Summary of Properties of Bilayer Films TOSb/TOF

Ex. #	40	41	42	43
Composit.	F/Sb/G	F/Sb-F/G	F/Sb/G	F/Sb-F/G
%SbCl3	5.5	5.2	5.2	5.36
% Additive	0 TFA	5 TFA	0 TFA	2.5 TFA
Thick. nm	300/240	300/240	300/240	300/240
%Asol	46.6	35.7	41.8	39.1
%Teol	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	8.0	8.5	9.0
%Tuv	40.1	41.1	41.8	39.8
S. R.	11.9	13.7	11.8	12.5
Emis-cal	0.12	0.13	0.11	0.12
Glass L #	6235	6236	6237	6238
SHGCc	0.53	0.60	0.55	0.57
" IG	0.46	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	0.48	0.53	0.50	0.51
R1 x	0.310	0.296	0.302	0.303
R1 y	0.297	0.313	0.299	0.306
%Rvis	9.4	10.1	10.4	10.3
Tvis x	0.294	0.308	0.287	0.304
Tvis y	0.308	0.315	0.310	0.314
%Haze	2.22±0.18	1.60±0.29	2.34±0.19	1.72 ±0.28

Examples 44 through 47 demonstrate the deposition of films with the following composition: TOF/TOSb (low Sb conc.)/TOSb (high Sb conc.)/Glass, TOF/TOSb (high Sb conc.)/TOSb (low Sb conc.)/Glass, TOSb (low Sb)/TOF/TOSb (high Sb conc.)/Glass, and TOSb (high Sb)/TOF/TOSb (low Sb conc.)/Glass.

Example 44

The procedure of Example 1 was repeated except that the glass temperature was about 610°C and the concentration of reagents was about 0.63 mol% in air flowing at a rate of 20 liters per minute. About 400Å of antimony doped tin oxide was deposited first from a liquid coating solution composed of about 10 wt% antimony trichloride and ~90% monobutyltin trichloride. Immediately following, a second layer of about 2000 Å of antimony doped tin oxide from a liquid coating solution composed of 3.25% antimony trichloride and 96.75% monobutyltin trichloride was deposited. A third layer composed of about 3000 Å of fluorine doped tin oxide was deposited from a solution containing 5 wt% trifluoroacetic acid and 95 wt% monobutyltin trichloride. The resulting film appeared to have a light green-blue color for reflected light and light blue color for transmitted light. The film properties were measured as described in Example 1. The visible light transmission was 64% and the SHGC was calculated to be 0.56. The x and y coordinates for the color of reflected light were 0.304 and 0.299, respectively, putting the film in the neutral-blue color quadrant of C.I.E. color space as defined earlier.

Example 45

The procedure of Example 44 was repeated, but this time the TOSb layers were deposited in reverse order (sometimes referred to herein as reverse construction). The resulting film was blue-red in reflected color with color coordinates of (x) 0.330 and (y) 0.293, respectively. A visible transmission of 59% and a SHGC of 0.54 were obtained. One skilled in the art will realize that the TOSb layers can be of different thicknesses and concentrations than described herein and still be within the scope of this invention.

Example 46

The procedure of Example 44 was repeated, but in this example the deposition sequence of the fluorine doped tin oxide layer and the 3.25% antimony trichloride solution layer were reversed. The resulting film had a visible transmission of about 62%, a SHGC of 0.55, and a neutral blue-red reflected color characterized by color

09699681.103000

155

56

coordinates (x) 0.311 and (y) 0.311.

Example 47

The procedure of Example 45 was repeated, but in this example the deposition sequence of the fluorine doped tin oxide layer and the 10.0% antimony trichloride solution layer were reversed. The resulting film had a visible transmission of about 57%, a SHGC of 0.53, and a light green reflected color characterized by color coordinates (x) 0.308 and (y) 0.341. One skilled in the art will realize that the TOSb layers can be of different thicknesses and concentrations than described herein and still be within the scope of this invention.

Example 48

The procedure of Example 41 was repeated with the following changes. The precursor coating composition for the NIR layer was composed of 5% by weight TFA, 4.35% by weight SbCl₃, and the remainder MBTC. The carrier gas used for the vaporization was dry air at a rate of 20 l/min. The fluorine/antimony/tin precursor was added at a rate of 1.5 mol percent of total carrier gas flow, the water was added at a rate of 7.5 mol percent total carrier gas flow, and the vaporizer temperature was maintained at 160C. A soda-lime-silica glass substrate two inches square and 2.2 mm thick was preheated on a heater block to 640°C. Precursor vapors were directed onto the glass substrate at a velocity of ~ 1.2 m/s and a fluorine and antimony containing tin oxide film of ~240 nm was deposited at a rate of ~1200 Å/sec. Immediately after this deposition, a fluorine doped tin oxide layer of ~300nm was deposited at the same rate from a vapor composition of 1.5 mol percent TFA/MBTC (5% by weight TFA and 95% by weight MBTC), 7.5 mol percent water vapor and the remainder air. The bilayer film was blue-green in reflected color and had a haze value of 1.20% as measured on a Gardner Hazemeter.

Example 49

The procedure of Example 48 was repeated but water was omitted from the vapor stream for the deposition of the first ~300-600 Å of the antimony and fluorine

000001-18966960

containing tin oxide first layer. The resulting film had a measured haze of 0.97%, a 20% reduction from the previous Example.

Comparative Example 50

The procedure of Example 40 was repeated with the following changes. The precursor coating composition for the NIR layer was composed of 6.75% by weight SbCl₃ and the remainder MBTC. The carrier gas used for the vaporization was dry air at a rate of 20 l/min. The antimony/tin precursor was added at a rate of 1.5 mol percent of total carrier gas flow, the water was added at a rate of 7.5 mol percent of total carrier gas flow, and the vaporizer temperature was maintained at 160C. A soda-lime-silica glass substrate two inches square and 2.2 mm thick was preheated on a heater block to 648°C. Precursor vapors were directed onto the glass substrate at a velocity of ~ 1.2 m/s and an antimony doped tin oxide film of ~240 nm was deposited at a rate of ~1200 Å/sec. Immediately after this deposition, a fluorine doped tin oxide layer of ~300nm was deposited at the same rate from a vapor composition of 1.5 mol percent TFA/MBTC (5% by weight TFA and 95% by weight MBTC), 7.5 mol percent water vapor and the remainder air. The bilayer film was blue-green in reflected color and had a haze value of 1.34% as measured on a Gardner Hazemeter.

Example 51

The procedure of Example 50 was repeated but water was omitted from the vapor stream for the deposition of the first ~300-600 Å of the antimony doped tin oxide first layer. The resulting film had a measured haze of 0.90%, a 33% reduction from the previous Example.

Example 52

The procedure of Example 51 was repeated but 5% by weight TFA was added to the precursor solution for the deposition of the first ~300-600 Å of the antimony doped tin oxide first layer. The resulting film had a measured haze of 0.83%, a 38% reduction from the haze in Example 50.

Example 53

The procedure of Example 50 was repeated but 5% by weight TFA was added to the precursor solution for the deposition of the antimony doped tin oxide first layer. The resulting bilayer film had a measured haze of 1.17%.

5 Example 54

The procedure of Example 40 was repeated with the following changes. The precursor coating composition for the NIR layer was composed of 6.75% by weight SbCl₃ and the remainder MBTC. The carrier gas used for the vaporization was dry air at a rate of 20 l/min. The antimony/tin precursor was added at a rate of 1.5 mol percent of total carrier gas flow, the water was added at a rate of 1.5 mol percent total carrier gas flow, and the vaporizer temperature was maintained at 160C. A soda-lime-silica glass substrate two inches square and 2.2 mm thick was preheated on a heater block to 663°C. Precursor vapors were directed onto the glass substrate at a velocity of ~ 1.2 m/s and an antimony doped tin oxide film of ~240 nm was deposited at a rate of ~1050 Å/sec. Immediately after this deposition, a fluorine doped tin oxide layer of ~300nm was deposited at the same rate from a vapor composition of 1.5 mol percent TFA/MBTC (5% by weight TFA and 95% by weight MBTC), 1.5 mol percent water vapor and the remainder air. The bilayer film was blue-green in reflected color and had a haze value of 1.13% as measured on a Gardner Hazemeter.

10 15 20 Example 55

The procedure of Example 54 was repeated but water was omitted from the vapor stream during the deposition of the first ~300-600 Å of the antimony doped tin oxide first layer. The resulting film had a measured haze of 0.90%, a 20% reduction from the previous Example.

25 Example 56

The procedure of Example 55 was repeated but 5% by weight TFA was added to the precursor solution during the deposition of the first ~300-600 Å of the antimony doped tin oxide first layer. The resulting film had a measured haze of 0.70%, a 23%

096 9681-103000

159

reduction from the previous Example.

Example 57

5 The procedure of Example 54 was repeated but 5% by weight TFA was added to the precursor solution used for the deposition of the antimony doped tin oxide first layer. The resulting bilayer film had a measured haze of 0.72%, a 36% reduction from the haze measured in Example 54.

The following examples illustrate the haze obtained when the bilayer film is deposited in reverse order.

Example 58

10 The procedure of Example 31 was repeated with the following changes. The precursor coating composition for the underlayer was composed of 5.0% by weight TFA and 95% by weight MBTC. The carrier gas used for the vaporization was dry air at a rate of 20 l/min. The precursor solution was added at a rate of 1.5 mol percent of total carrier gas flow, the water was added at a rate of 1.5 mol percent of total carrier gas flow, and the vaporizer temperature was maintained at 160C. A soda-lime-silica glass substrate two inches square and 2.2 mm thick was preheated on a heater block to 663°C. Precursor vapors were directed onto the glass substrate at a velocity of ~1.2 m/s and a fluorine doped tin oxide film of ~300 nm was deposited at a rate of ~1050 Å/sec. Immediately after this deposition, an antimony doped tin oxide layer of ~240nm was deposited at the same rate from a vapor composition of 1.5 mol percent SbCl₃/MBTC (6.75% by weight SbCl₃ and 93.25% by weight MBTC), 1.5 mol percent water vapor and the remainder air. The resulting bilayer film was neutral blue in reflected color and had a haze value of 0.68% as measured on a Gardner Hazemeter.

15

20

Example 59

25 The procedure of Example 58 was repeated, but 5% by weight TFA was added to the precursor solution used for the deposition of the antimony doped tin oxide first layer. The resulting bilayer film was a neutral blue in reflected color and had a haze value of 0.67%.

000001.103000

160

Example 60

The procedure of Example 54 was repeated, but 2.9% by weight acetic acid was added to a 5.75% by weight $\text{SbCl}_3/\text{MBTC}$ precursor solution used for the deposition of the antimony doped tin oxide first layer. The resulting bilayer film was a neutral blue in reflected color and had a haze value of 0.95%.

Comparative Example 61

The procedure of Example 60 was repeated, but with no acetic acid in the precursor solution. The resulting bilayer film was a neutral blue in reflected color and had a haze value of 1.37%.

The results of examples 48 to 61 are given in Tables 4 and 5

000001-18966960

161

Table 4
Effects of TFA &/or H₂O On Haze of Bilayer Films

5	Ex #	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
	Composition *	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	3	4
	NSICl3	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" 30-60 nm	Y	Y	N	N	Y	Y	N	N	Y	Y	N	Y
10	In rest	Y	Y	N	N	N	Y	N	N	N	Y	N	Y
	H ₂ O/5m	5	5	5	5	5	5	1	1	1	1	1	1
	1" 30-60nm	Y	N	Y	N	N	Y	Y	N	N	Y	Y	Y
	In rest	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
	Rate (Å/s)	~1200	~1200	~1200	~1200	~1200	~1200	~1050	~1050	~1050	~1050	~1050	~1050
15	Temp °C	640	640	648	648	648	648	663	663	663	663	663	663
	% Haze	1.20	0.97	1.34	0.99	0.83	1.17	1.13	0.90	0.70	0.72	0.68	0.67

* Composition 1 = 300 nm TOF/240 nm TOSb/G
2 = 300 nm TOF/240 nm TOSb/F/G
3 = 240nm TOSb/300 nm TOF/G
4 = 240 nm TOSb F/300 nm TOF/G

161

1621820

Table 5
Effects of Acetic Acid On Haze of Bilayer Films

Ex. #	60	61
Composit.*	2	2
SnCl ₄	5.75	5.75
% HAc	2.9	0
1 st 30-60 nm	Y	N
In test	Y	N
H ₂ O/Sn	1	1
1 st 30-60nm	Y	Y
In test	Y	Y
Rate (Å/s)	-1050	-1050
Temp. °C	663	663
% Haze	1.37	0.95

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

Silica can also function as a haze reducing additive in the tin oxide NIR layer adjacent to the glass especially when added to the top portion of the NIR layer prior to the deposition of the low E layer on top of the NIR layer. The preferred silica precursor is tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS). A 33% haze reduction was obtained when TMCTS was used in the last ~600 Å of the undercoat. Examples 62 and 63 and the results thereof in Table 6 illustrate the effects of silica as a haze reducing additive in the antimony doped tin oxide layer..

Example 62

The procedure of Example 1 was repeated with the following changes. The precursor coating composition for the NIR layer was composed of two solutions, a

5.75% by weight SbCl_3 with the remainder MBTC fed to both vaporizers and a neat solution of tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS) fed only to the second vaporizer. The carrier gas used for the vaporization was dry air at a rate of 15 l/min. The antimony/tin precursor was added at a rate of 0.5 mol percent of total carrier gas flow, the water was added in the upstream mixing section of the coater at a rate of 1.5 mol percent in total carrier gas flow, and the vaporizer temperature was maintained at 160°C. When the TMCTS was used, it was fed at a rate of 0.05 mol%. A soda-lime-silica glass substrate two inches square and 2.2 mm thick was preheated on a heater block to 663°C. NIR layer precursor vapors were directed onto the glass substrate at a velocity of ~ 0.88 m/s and an antimony doped tin oxide film of ~185 nm was deposited at a rate of ~55 nm/sec. Immediately after this deposition, an antimony doped tin oxide film containing silica was deposited from the second vaporizer at the same rate to a thickness of ~61 nm. This was followed by a fluorine doped tin oxide layer of ~298 nm which was deposited from the first vaporizer at the same rate from a vapor composition of 0.5 mol percent TFA/MBTC (5% by weight TFA and 95% by weight MBTC), 1.5 mol percent water vapor and the remainder air. The deposited film was neutral blue in reflected color and had a haze value of 0.81% as measured on a Gardner Hazemeter.

Comparative Example 63

The procedure of Example 62 was repeated except that the antimony doped tin oxide layer was 223 nm thick, no silica containing layer was deposited, and the TOF layer was 291 nm. The resulting film had a haze value of 1.20% as measured on the Gardner Hazemeter.

Table 6
Effect of TMCTS On Haze of Solar Control Films

Ex. #	62	63
Composition	TOP/TOSb-Si/TOSb/G	TOP/TOSb/G
%SbCl3	5.75	5.75
TOSb nm	185	223
mol TMCTS/mol Sn	0.1	0
TOSb-Si nm	61	0
TOF nm	298	291
Rate (Å/s)	~550	~550
Temp. °C	663	663
% Haze	0.81	1.20

000001-1296 960

5

10

165

We claim:

1. A tin oxide coated, solar control glass having low haze of less than about 2.0% and having a NIR solar absorbing layer and a low emissivity layer within said tin oxide coating, comprising a glass substrate and a doped tin oxide coating having at least two layers with one layer being a solar absorbing layer comprising SnO_2 containing a dopant selected from the group consisting of antimony, tungsten, vanadium, iron, chromium, molybdenum, niobium, cobalt, nickel and mixtures thereof and another layer being a low emissivity layer comprising SnO_2 containing a dopant selected from the group fluorine or phosphorus and a portion of said solar absorbing layer having reduced rugosity that contributes to reduced rugosity and low haze for said tin oxide coating.

2. The coated glass of claim 1 wherein the thickness of the solar absorbing layer is from 200 to 320 nanometers (nm) and the thickness of the low emissivity layer is from 200 to 450 nm and wherein said portion of said solar absorbing layer imparting reduced rugosity contains a haze reducing quantity of a haze reducing additive selected from the group consisting of fluorine, and the pyrolytic decomposition product of tetramethylcyclotetrasiloxane, HF, difluoroacetic acid, monofluoroacetic acid, antimony trifluoride, antimony pentafluoride, ethyl trifluoroacetoacetate, acetic, formic acid, propionic acid, methanesulfonic acid, butyric acid and its isomers, nitric acid or nitrous acid.

3. The coated glass of claim 1 wherein the thickness of the NIR solar absorbing layer is from 200 to 320 nanometers (nm) and the thickness of the low emissivity layer is from 200 to 450 nm and the portion of said solar absorbing layer having reduced rugosity comprises the pyrolytic decomposition product of an anhydrous (dry) mixture containing the precursor of tin and the precursor of antimony.

4. The coated glass of claim 1 wherein the thickness of the NIR solar absorbing layer is from 200 to 320 nanometers (nm) and the thickness of the low emissivity layer is from 200 to 450 nm and the portion of said solar absorbing layer

09699681.103000

166

imparting reduced rugosity comprises from 300 Angstroms (Å) to 600 Å of the thickness of the solar absorbing layer and is located either adjacent to the interface between the solar absorbing layer and the low emissivity layer, or is the portion of the solar absorbing layer that is closest to the glass substrate.

5. The coated glass of claim 2 wherein the thickness of the NIR solar absorbing layer is from 200 to 320 nanometers (nm) and the thickness of the low emissivity layer is from 200 to 450 nm and portion of said solar absorbing layer having reduced rugosity comprises from 300 Angstroms (Å) to 600 Å of the thickness of the solar absorbing layer.

6. The coated glass of claim 1 wherein said solar absorbing layer is located closer to the glass substrate than the low emissivity layer.

7. The coated glass of claim 1 wherein said solar absorbing layer has a thickness from 220 to 260 nm, an antimony dopant concentration of from 2.5 % to 7 % by weight in said solar absorbing layer based upon the weight of SnO₂ in said solar absorbing layer, and the low emissivity layer has a thickness of from 280 to 320 nm, a fluorine dopant concentration of from 1% to 5% by weight in said low emissivity layer based upon the weight of SnO₂ in said low emissivity layer.

8. The glass of claim 1 wherein the solar absorbing layer is coated directly onto the glass and the low emissivity layer is coated on top of the solar control layer.

9. The glass of claim 1 wherein the solar absorbing layer is SnO₂ having an antimony dopant within the range of 3% to 6% by weight based upon the weight of SnO₂ tin oxide in the solar control layer, the low emissivity control layer is SnO₂ having a fluorine dopant within range of 1% to 3% dopant by weight based upon the weight of SnO₂ in the low emissivity layer and said portion of said solar absorbing layer imparting reduced rugosity contains fluorine in sufficient quantity to raise the conductivity of said portion of the solar absorbing layer.

000001-18966960

167

10. A tin oxide coated, solar control glass having low haze and having a NIR solar absorbing layer and a low emissivity layer within said tin oxide coating, comprising a glass substrate and a doped tin oxide coating having at least two layers with one layer being a solar absorbing layer comprising an antimony doped SnO_2 and another layer being a low emissivity layer comprising SnO_2 containing a dopant selected from the group fluorine or phosphorus and a portion of said solar absorbing layer being the pyrolytic decomposition product of a precursor of tin, a precursor of antimony and a haze reducing quantity of a haze reducing additive selected from the group consisting of a precursor of fluorine, tetramethylcyclotetrasiloxane, HF, difluoroacetic acid, monofluoroacetic acid, antimony trifluoride, antimony pentafluoride, ethyl trifluoroacetate, acetic acid, formic acid, propionic acid, methanesulfonic acid, butyric acid and its isomers, nitric acid and nitrous acid.

11. The coated, solar control glass of claim 3 wherein said solar absorbing layer has a thickness from 200 to 320 nm, an antimony dopant concentration of from 2.5 % to 7 % by weight in said solar absorbing layer based upon the weight of SnO_2 in said solar absorbing layer, and the low emissivity layer has a thickness of from 200 to 450 nm, a fluorine dopant concentration of from 1% to 5% by weight in said low emissivity layer based upon the weight of SnO_2 in said low emissivity layer.

12. The coated glass of claim 1 wherein the solar absorbing layer is coated directly onto the glass and the low emissivity layer is coated on top of the solar control layer.

13. The coated glass of claim 1 further comprising an additional film coating the glass either between the glass substrate and the tin oxide coating or above the tin oxide coating.

14. An antimony doped tin oxide film containing a haze reducing quantity of a haze reducing additive selected from the group consisting of fluorine and the pyrolytic decomposition product of tetramethylcyclotetrasiloxane, HF, difluoroacetic

09699681-103000

acid, monofluoroacetic acid, antimony trifluoride, antimony pentafluoride, ethyl trifluoroacetoacetate, acetic, formic acid, propionic acid, methanesulfonic acid, butyric acid and its isomers, nitric acid or nitrous acid.

15. An antimony doped tin oxide film having low haze comprising a pyrolytic decomposition product of an anhydrous (dry) mixture containing a precursor of tin and a precursor of antimony and a source of oxygen

16. A multilayer antimony doped tin oxide film having low haze wherein the first layer comprises a pyrolytic decomposition product of an anhydrous (dry) mixture containing a precursor of tin, a precursor of antimony and a source of oxygen, and the second layer is a pyrolytic decomposition product of a mixture containing a precursor of tin, a precursor of antimony, water and a source of oxygen.

17. An antimony doped tin oxide film having low haze produced by the pyrolytic decomposition of a mixture containing a precursor of tin, a precursor of antimony, a source of oxygen and a haze reducing quantity of a haze reducing additive selected from the group consisting of a precursor of fluorine, a precursor of phosphorous, tetramethylcyclotetrasiloxane, HF, difluoroacetic acid, monofluoroacetic acid, antimony trifluoride, antimony pentafluoride, ethyl trifluoroacetoacetate, acetic, formic acid, propionic acid, methanesulfonic acid, butyric acid and its isomers, nitric acid or nitrous acid.

18. The antimony doped tin oxide film of claim 17 wherein the precursor of antimony is selected from the group consisting of antimony trichloride, antimony pentachloride, antimony triacetate, antimony triethoxide, antimony trifluoride, antimony pentafluoride, and antimony acetylacetonate.

19. The coated glass of claim 1 wherein each of the SnO_2 layers is a pyrolytic decomposition of a tin precursor.

20. The coated glass of claim 19 wherein the tin precursor is selected from the group consisting of monobutyltin trichloride, methyltin trichloride, dimethyltin dichloride, dibutyltin diacetate, and tin tetrachloride.

21. The coated glass of claim 1 wherein the solar absorbing layer is composed of at least two solar absorbing films and the total thickness of the solar absorbing films is from 80 to 320 nm.

22. The coated glass of claim 21 wherein the concentration of dopant in one of said solar absorbing films is different than the concentration of dopant in another of the solar absorbing films.

23. The coated glass of claim 1 wherein the low emissivity layer is composed of at least two low emissivity films and the total thickness of the low emissivity films is from 200 to 450 nm.

24. The coated glass of claim 23 wherein the concentration of dopant in one of said low emissivity films is different than the concentration of dopant in another of the low emissivity films.

25. The coated glass of claim 1 further comprising a transmitted color modifying quantity of a dopant in said solar absorbing layer.

26. The coated glass of claim 25 wherein said color modifying dopant is fluorine.

27. The coated glass of claim 1 further comprising fluorine as a non-dopant, rugosity effecting additive in said solar absorbing layer.

28. A method of producing the coated glass of claim 1 comprising sequentially treating glass at a glass temperature above 400° C. with:

09599581.103000

164.

a first carrier gas containing a source of oxygen, H_2O , a tin precursor and a dopant precursor selected from the group consisting of antimony trichloride, antimony pentachloride, antimony triacetate, antimony triethoxide, antimony trifluoride, antimony pentafluoride, or antimony acetylacetonate to form by pyrolysis a NIR layer comprising SnO_2 containing an antimony dopant;

an anhydrous second carrier comprising oxygen, a tin precursor and a dopant precursor selected from the group consisting of antimony trichloride, antimony pentachloride, antimony triacetate, antimony triethoxide, antimony trifluoride, antimony pentafluoride, or antimony acetylacetonate to form by pyrolysis a NIR layer comprising SnO_2 containing an antimony dopant to form by pyrolysis a NIR layer comprising SnO_2 containing an antimony dopant and having reduced rugosity that contributes to reduced haze;

a third carrier gas comprising gas containing a source of oxygen, H_2O , a tin precursor and a dopant precursor selected from the group consisting of trifluoroacetic acid, ethyltrifluoroacetate, difluoroacetic acid, monofluoroacetic acid, ammonium fluoride, ammonium bifluoride, and hydrofluoric acid, to form a low emissivity layer comprising SnO_2 containing a fluorine dopant.

29. A method of producing the coated glass of claim 1 comprising sequentially treating glass at a glass temperature above $400^\circ C$. with:

a first carrier gas containing a source of oxygen, H_2O , a tin precursor and a dopant precursor selected from the group consisting of antimony trichloride, antimony pentachloride, antimony triacetate, antimony triethoxide, antimony trifluoride, antimony pentafluoride, or antimony acetylacetonate to form by pyrolysis a NIR layer comprising SnO_2 containing an antimony dopant;

a second carrier comprising oxygen, tin precursor, a dopant precursor selected from the group consisting of antimony trichloride, antimony pentachloride, antimony triacetate, antimony triethoxide, antimony trifluoride, antimony pentafluoride, or antimony acetylacetonate, and a haze reducing quantity of a haze reducing additive selected from the group consisting of a precursor of fluorine, tetramethylcyclotetrasiloxane, HF, difluoroacetic acid, monofluoroacetic acid,

09699681.103000

120

antimony trifluoride, antimony pentafluoride, ethyl trifluoroacetoacetate, acetic, formic acid, propionic acid, methanesulfonic acid, butyric acid and its isomers, nitric acid or nitrous acid to form by pyrolysis a NIR layer comprising SnO_2 containing an antimony dopant to form by pyrolysis a NIR layer comprising SnO_2 containing an antimony dopant and having reduced rugosity that contributes to reduced haze;

a third carrier gas comprising gas containing a source of oxygen, H_2O , a tin precursor and a dopant precursor selected from the group consisting of trifluoroacetic acid, ethyltrifluoroacetate, difluoroacetic acid, monofluoroacetic acid, ammonium fluoride, ammonium bifluoride, and hydrofluoric acid, to form a low emissivity layer comprising SnO_2 containing a fluorine dopant.

30. The method of claim 28 wherein said glass substrate is contacted with the second carrier gas before it is contacted with the first carrier gas.

31. The method of claim 28 wherein said glass substrate is contacted with the second carrier gas before it is contacted with the first carrier gas.

32. The method of claim 29 wherein said glass substrate is contacted with the second carrier gas before it is contacted with the first carrier gas and the haze reducing additive is a selection other than tetramethylcyclotetrasiloxane.

33. The method of claim 29 wherein said glass substrate is contacted with the first carrier gas before it is contacted with the second carrier gas and the haze reducing additive is tetramethylcyclotetrasiloxane.

34. The method of claim 32 wherein said second carrier gas is anhydrous.

35. The product produced by the method of claim 28.

36. The product produced by the method of claim 29.

ABSTRACT

A solar-control glass that has acceptable visible light transmission, absorbs near infrared wavelength light (NIR) and reflects midrange infrared light (low emissivity mid IR) along with a preselected color within the visible light spectrum for reflected light is provided. Also provided is a method of producing the improved, coated, solar-controlled glass. The improved glass has a solar energy (NIR) absorbing layer comprising tin oxide having a dopant such as antimony and a low emissivity control layer (low emissivity) capable of reflecting midrange infrared light and comprising tin oxide having fluorine and/or phosphorus dopant. A separate iridescence color suppressing layer as described in the prior art is generally not needed to achieve a neutral (colorless) appearance for the coated glass, however an iridescence suppressing layer or other layers may be combined with the two layer assemblage provided by the present invention. If desired, multiple solar control and/or multiple low emissivity layers can be utilized. The NIR layer and the low emissivity layer can be separate portions of a single tin oxide film since both layers are composed of doped tin oxide. A method of producing the coated solar control glass is also provided.

W \LEGAL\PATENT\222\PATENTS\US3468ap1.doc 10-30-00 wpd

000001.18966960

182

123

COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY

**(ORIGINAL, DESIGN, NATIONAL STAGE OF PCT, SUPPLEMENTAL, DIVISIONAL,
CONTINUATION, OR C-I-P)**

As a below named inventor, I hereby declare that:

TYPE OF DECLARATION

This declaration is for a continuation-in-part (C-I-P) application.

INVENTORSHIP IDENTIFICATION

My residence, post office address and citizenship are as stated below, next to my name. I believe that I am an original, first and joint inventor of the subject matter that is claimed, and for which a patent is sought on the invention entitled:

TITLE OF INVENTION

SOLAR CONTROL COATED GLASS

SPECIFICATION IDENTIFICATION

The specification was filed on October 30, 2000, as Serial No. _____.

ACKNOWLEDGMENT OF REVIEW OF PAPERS AND DUTY OF CANDOR

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information, which is material to patentability as defined in 37, Code of Federal Regulations, Section 1.56.

**CLAIM FOR BENEFIT OF EARLIER U.S./PCT APPLICATION(S)
UNDER 35 U.S.C. SECTION 120**

I hereby claim the benefit, under Title 35, United States Code, Section 120, of any United States application(s) or PCT international application(s) designating the United States of America that is/are listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in that/those prior application(s) in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code, Section 112, I acknowledge the duty to disclose information that occurred between the filing date of the prior application(s) and the national or PCT international filing date of this application.

000001-189 6960

174

000001-18 669 0

PRIOR U.S. APPLICATIONS OR PCT INTERNATIONAL APPLICATIONS DESIGNATING THE U.S. FOR BENEFIT UNDER 35 U.S.C. SECTION 120:				
U.S. APPLICATIONS		Status		
U.S. APPLICATIONS	U.S. FILING DATE	Patented	Pending	Abandoned
1. 09/249,761	16 FEB 99		X	
PCT APPLICATION DESIGNATING THE U.S.				
PCT APPLICATION NO.	PCT FILING DATE	U.S. APPLICATION NOS. ASSIGNED (IF ANY)		

POWER OF ATTORNEY

I hereby appoint the following practitioner(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

APPOINTED PRACTITIONER(S)	REGISTRATION NUMBER(S)
Nicholas J. DeBenedictis	25,670
Gilbert W. Rudman	26,589
Stanley A. Marcus	24,425
William D. Mitchell	20,977
Royal E. Bright	26,845

SEND CORRESPONDENCE TO

DIRECT TELEPHONE CALLS TO:

Nicholas J. DeBenedictis
-215-419-7693

Nicholas J. DeBenedictis
ATOFINA Chemicals, Inc.
Patent Department - 26th Floor
2000 Market Street
Philadelphia, PA 19103-3222
U.S.A.

727

DECLARATION

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

SIGNATURE(S)

David A. Russo

Inventor's signature _____

Date _____ Country of Citizenship U.S.A.

Residence Norristown, PA

Post Office Address 22 Brenda Lane, Norristown, PA 19403

Clem S. McKown

Inventor's signature _____

Date _____ Country of Citizenship U.S.A.

Residence Glenmoora, PA

Post Office Address 312 Greenridge Road, Glenmoora, PA 19343

Christophe Roger

Inventor's signature _____

Date _____ Country of Citizenship U.S.A.

Residence Limerick, PA

Post Office Address 714 Buttonwood Drive, Limerick, PA 19468

Jeffrey L. Stricker

Inventor's signature _____

Date _____ Country of Citizenship U.S.A.

Residence Wynnewood, PA

Post Office Address 250 E. Wynnewood Rd. #A-22, Wynnewood, PA 19096

0005 T-1896 960

FIG. 1

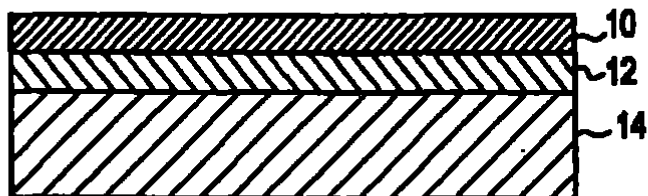


FIG. 2

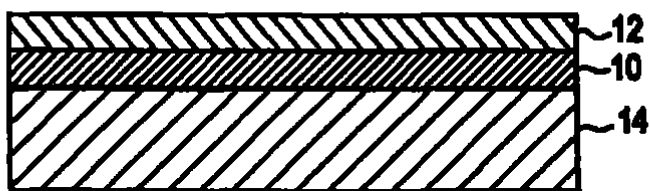


FIG. 3



FIG. 4

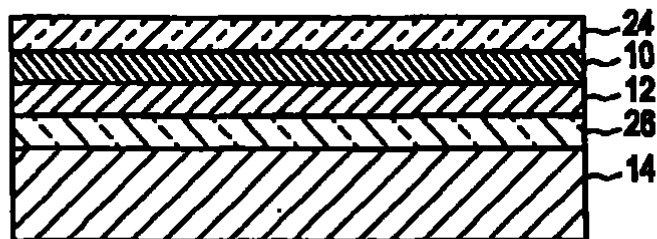
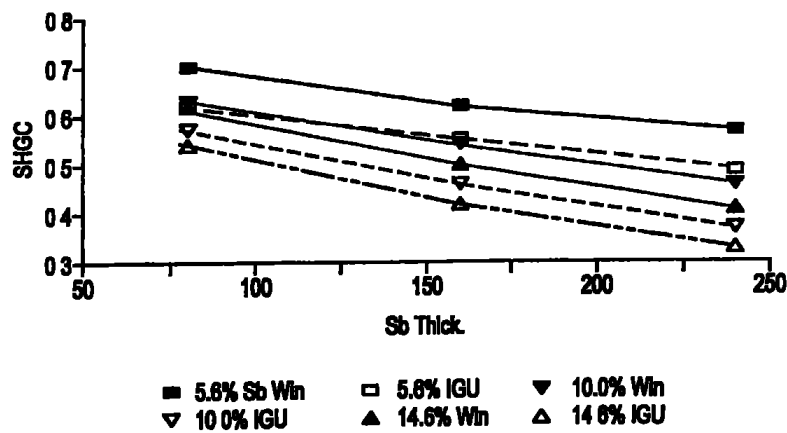
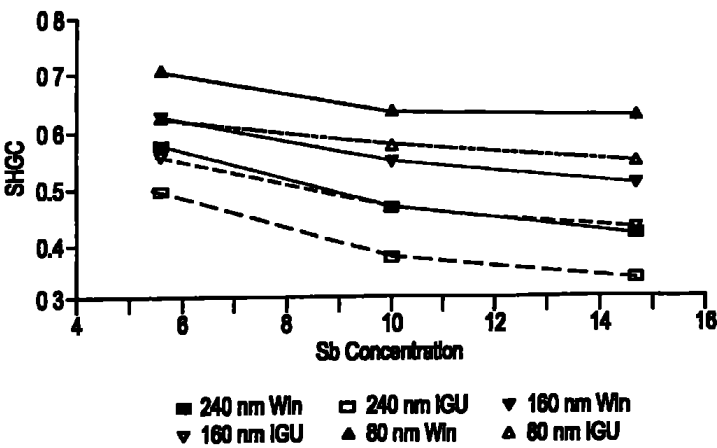


FIG. 5



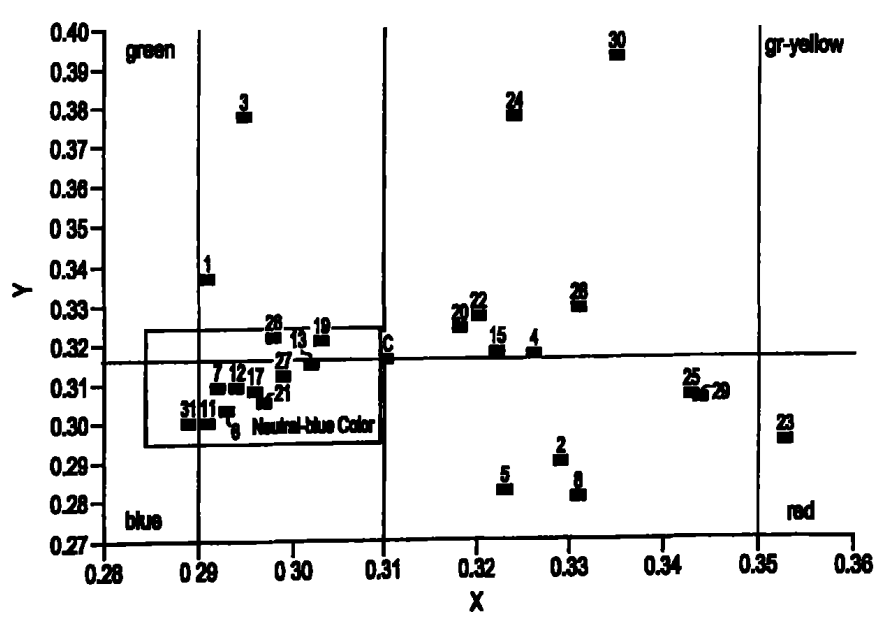
172

FIG. 6



~~178~~

FIG. 7



179

FIG. 8

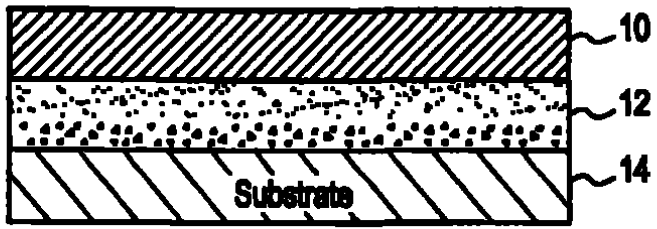


FIG. 9

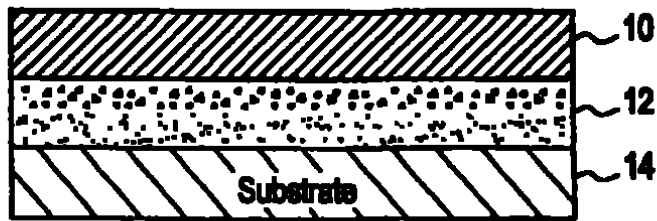


FIG. 10

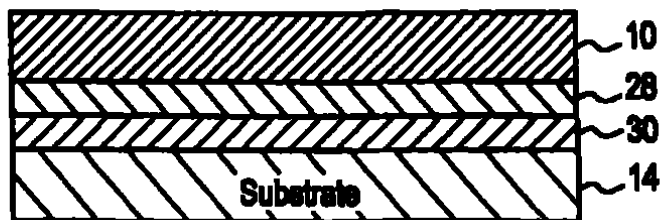
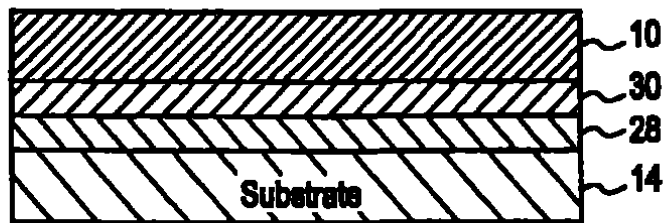


FIG. 11



000001-1896 960

FIG. 12

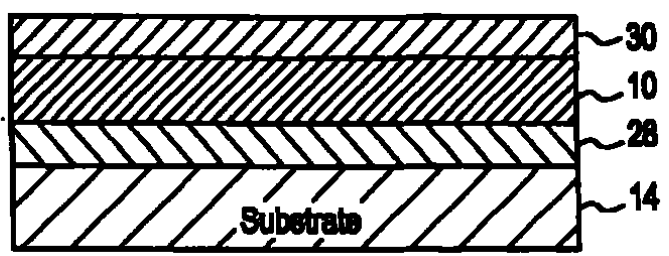


FIG. 13

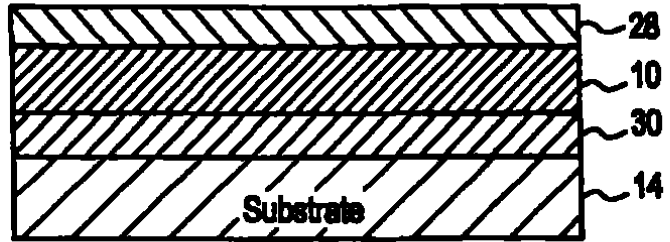


FIG. 14

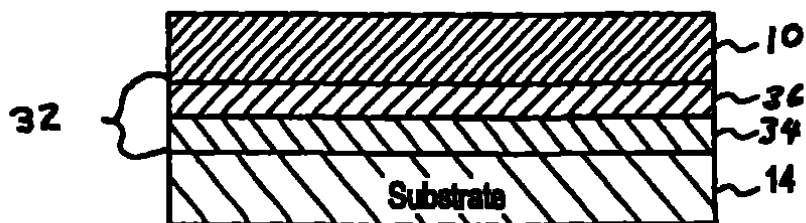
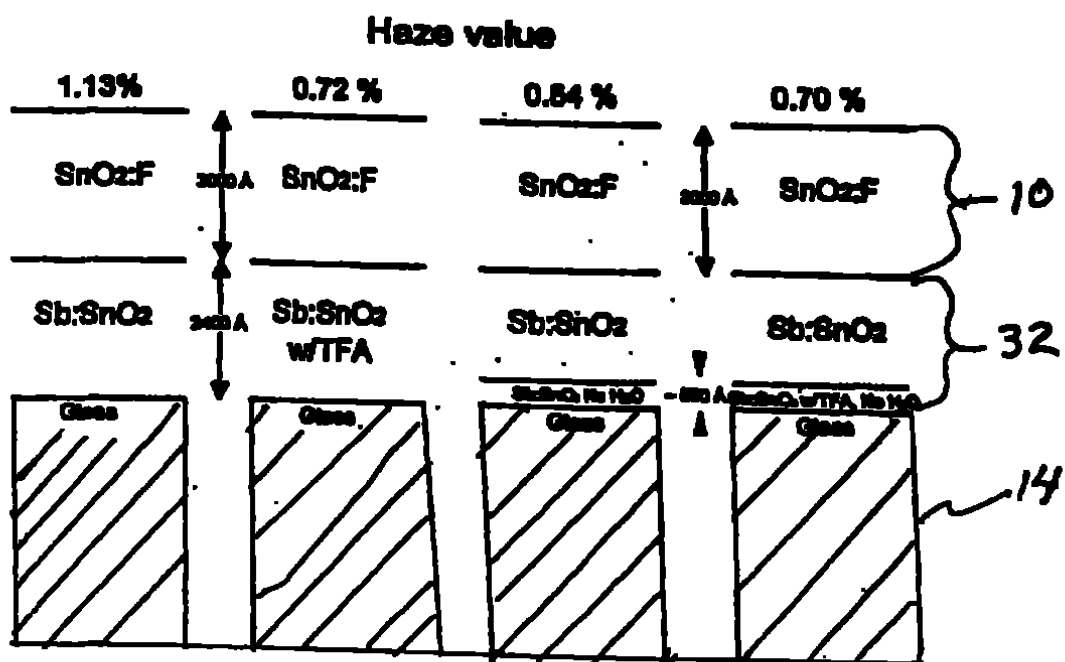


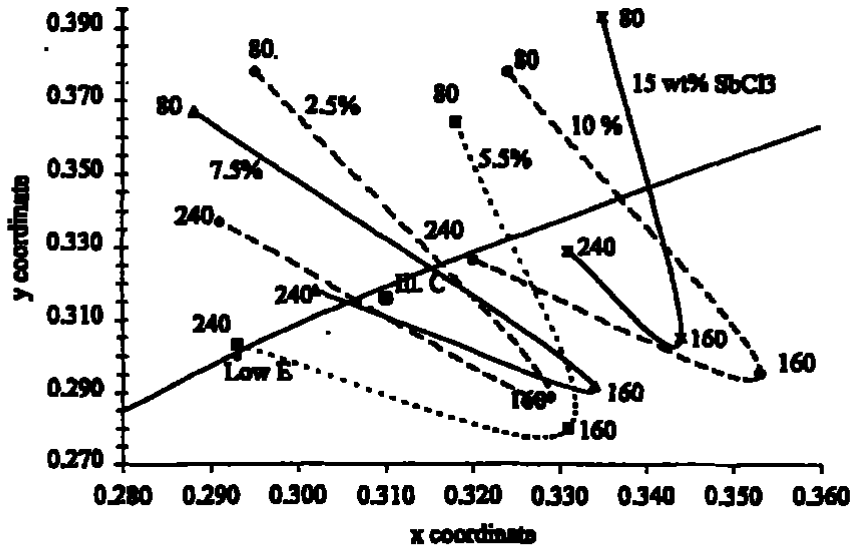
FIG 15



000001-189669 0

11
103

FIGURE 16: Reflected color of TOF/TOSb bilayer films as a function of precursor SbCl_3 content and film thickness of TOSb film. The TOF film thickness was held constant (300 nm).



W:\LEGAL\PATENT\DOCS\PATENTS\US\3468\fig 16.wpd

000001-1896696

Figure 17.

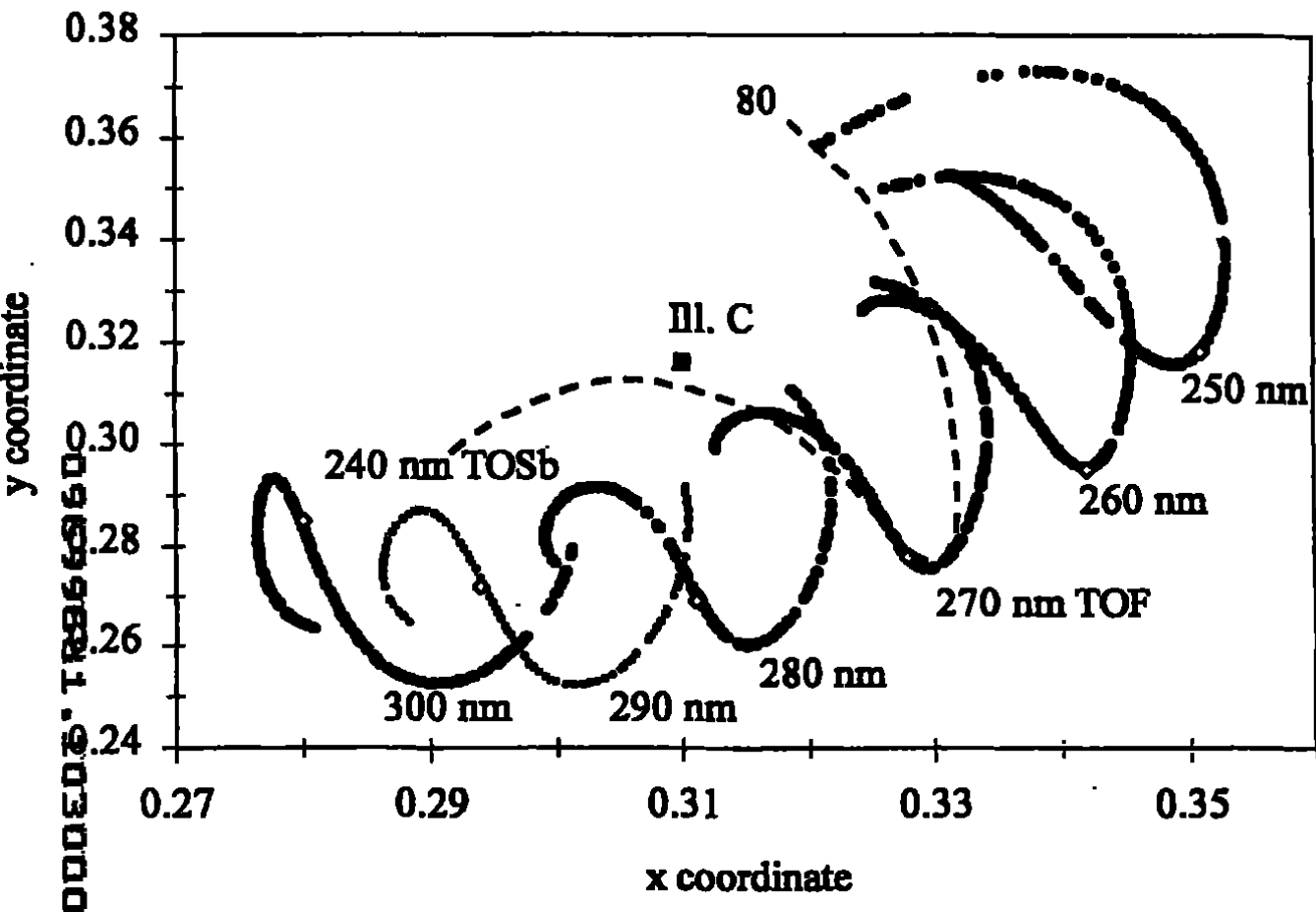
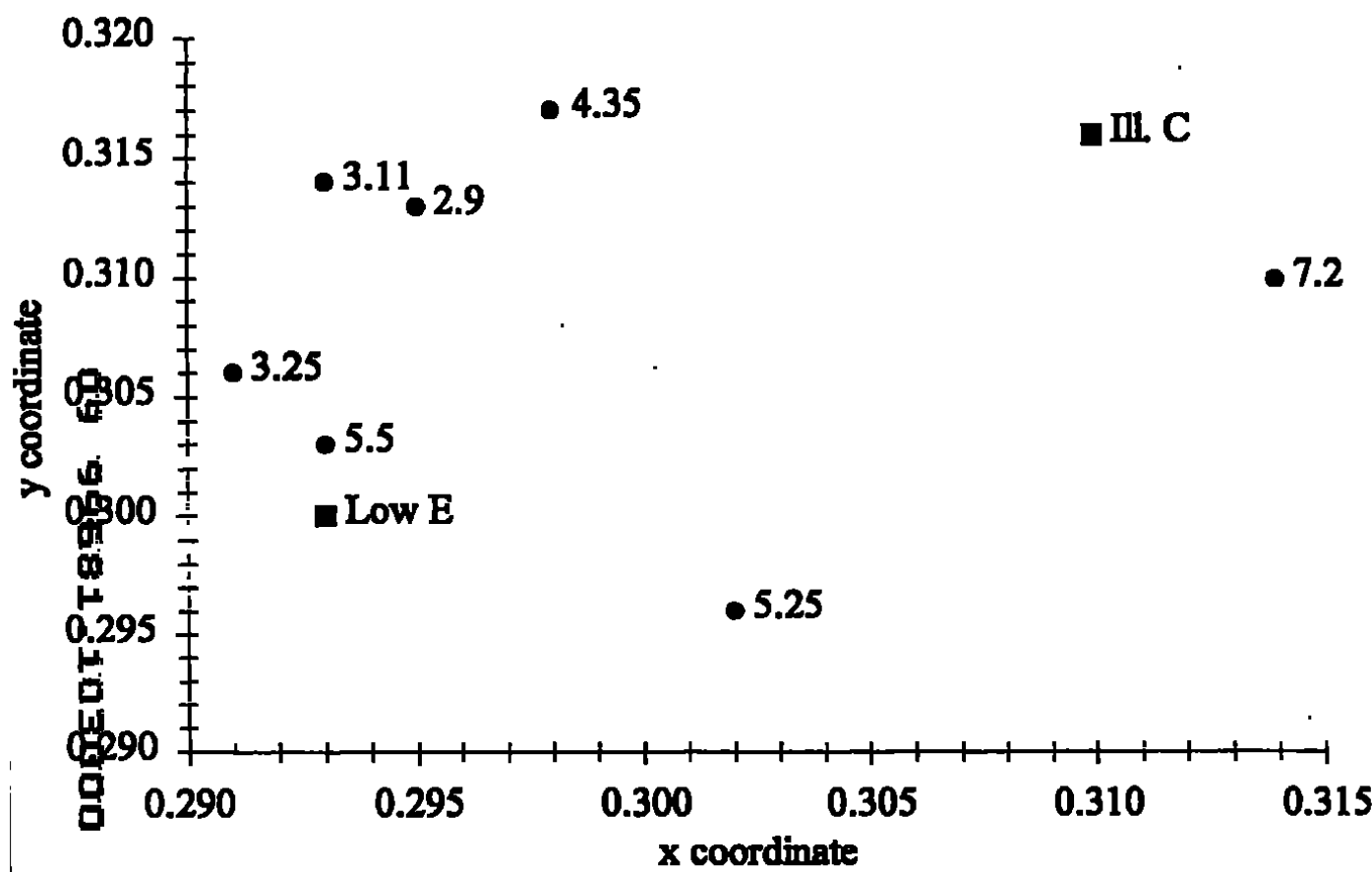


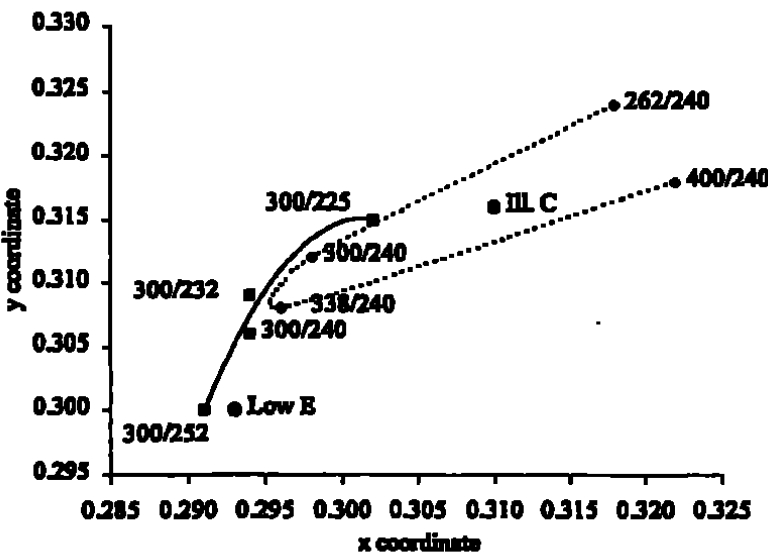
FIGURE 18. Reflected color coordinate variation as a function of Sb precursor concentration. Film thickness for TOSb and TOF layers held constant at 240 and 300 nm, respectively.



106
186

Figure 19: Reflected color coordinate variation as a function of TOSb/TOF film thickness. One layer varied at a time. SbCl₃ precursor concentration fixed at 5.5 %.

000007-189669 0



TRADUCCION: Se traduce la carátula, la descripción y las reivindicaciones anexas a una copia de la solicitud de patente estadounidense No. 09/699,681, escrita en inglés, para el invento denominado: **VIDRIO RECUBIERTO CON CONTROL SOLAR**

**LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
A TODOS AQUELLOS A QUIENES LA PRESENTE CONCIERNE
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS**

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

19 de Octubre de 2001

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE LA ANEXA A ESTA ES UNA COPIA FIEL DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA MAS ADELANTE QUE SATISFACEN LOS REQUISITOS PARA QUE SE OTORQUE UNA FECHA DE PRIORIDAD BAJO 35 USC 111.

SOLICITUD NUMERO: 09/699.681

FECHA DE PRESENTACION: 30 de Octubre de 2000

**Por la Autoridad del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS**

(RUBRICA)

**L. EDELEN
Funcionario Certificador.**

SELLO EN RELIEVE

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

191 ~~27~~

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

193-41

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

1947-25

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

1954

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

196 ~~197~~

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

197-98

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

199200

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, níobio 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

200 704

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

202-287

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

2045

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 multi capa 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

207-3
207-3

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

2089

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

209

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 ~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,

211
212

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 absorbadora 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

213

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

215
216

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

216
217

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, 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.

221.

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

222

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

229.10

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 (huecós) 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.

226.92

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 está 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 está 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 SHGC 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 enseño 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

237-9

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 el 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. Los 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 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.

24170

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

2423

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

243

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

245

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 Bicapa 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

246 ~~247~~

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

248249

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

249250

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 neutro 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.

256

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 20 l/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

251 

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

252-37

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

253

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

Ejemplo 52

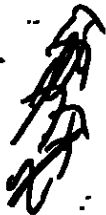
El procedimiento del ejemplo 51 fue repetido pero con 5% en peso de TFA agregado a la solución precursora para la deposición de la primera capa de óxido de estaño dopada con antimonio de aproximadamente 300 a 600 Å. La película resultante tenía una bruma medida de 0,83%, un 38% de reducción con respecto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

255-

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 un 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 ^{ro} 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 ^{ro} 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

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 ^{er} 30-60 nm	S	N
En descanso	S	N
H ₂ O/Sn	1	1
1 ^{er} 30-60 nm	S	S
En descanso	S	S
Velocidad (Å/s)	-1050	-1050
Temperatura °C	663	663
% brumá	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

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

264.68

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

265

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

267 189

(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.

269 ~~27~~

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

270 22

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 antimónio 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%

276 23

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,

272~~27~~

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.

273

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.

274
296

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.

2752

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 acetilacetato 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

277
277

o acetalacetato de antimonio para formar por pirólisis una capa NIR que comprende NbO_2 que contiene un dopante de antimonio para formar por pirólisis una capa NIR que comprende SbO_2 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 hidrofúorico, 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:

278

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 acetalacetato 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 acetilacetato 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 hidrofúorico, 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.

28/8

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

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

29304

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. ---

284
200

FIG. 1

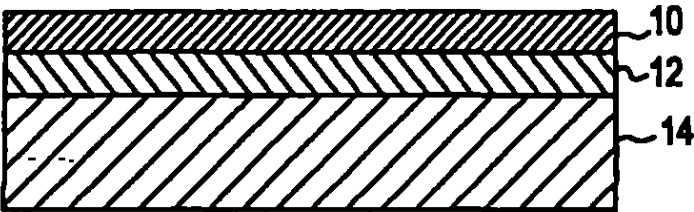


FIG. 2

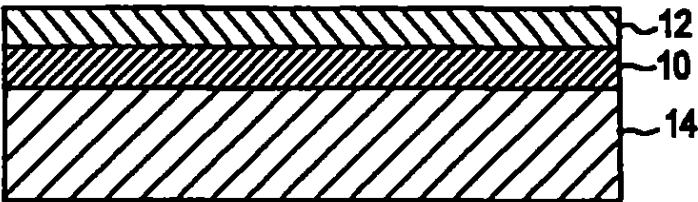


FIG. 3

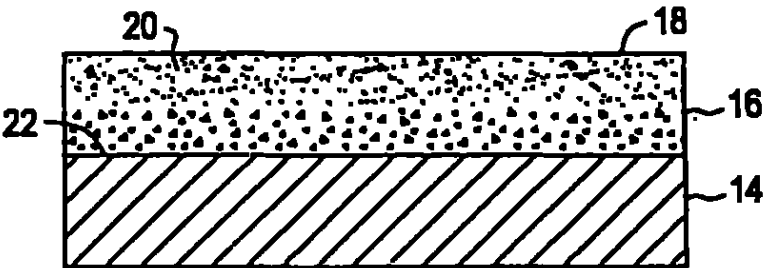


FIG. 4

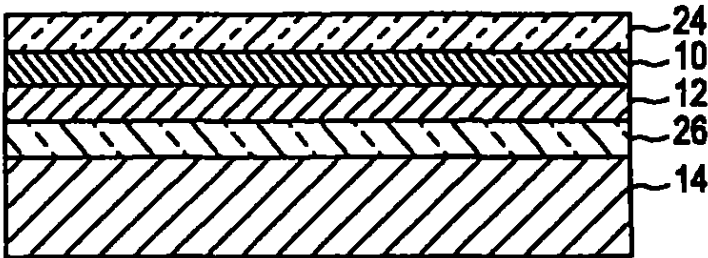
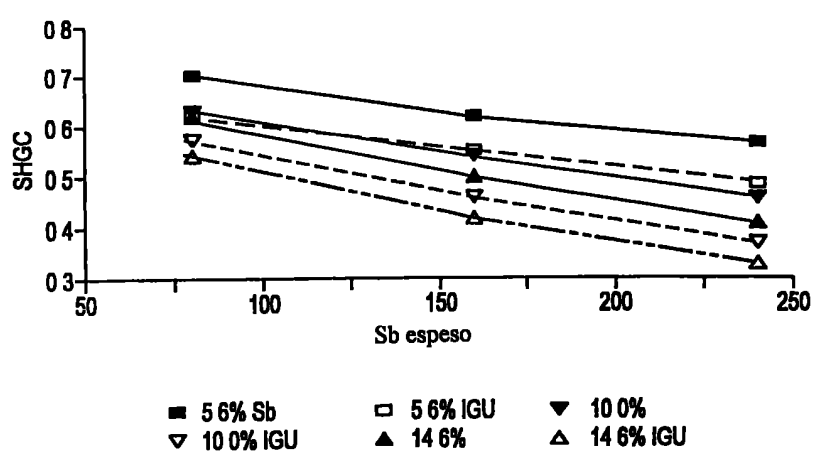
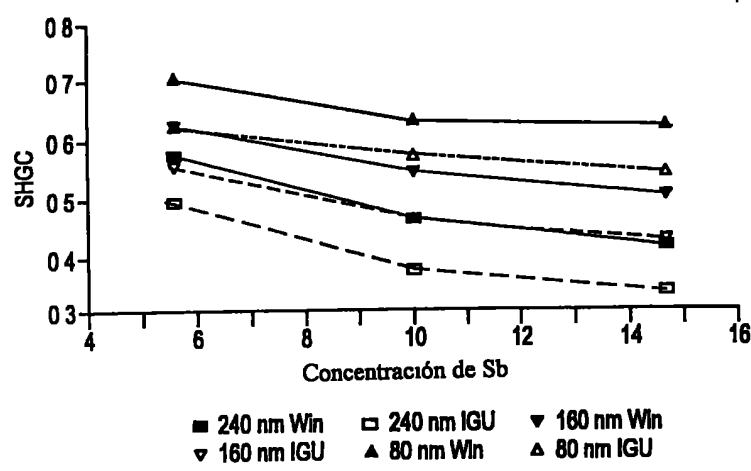


FIG. 5



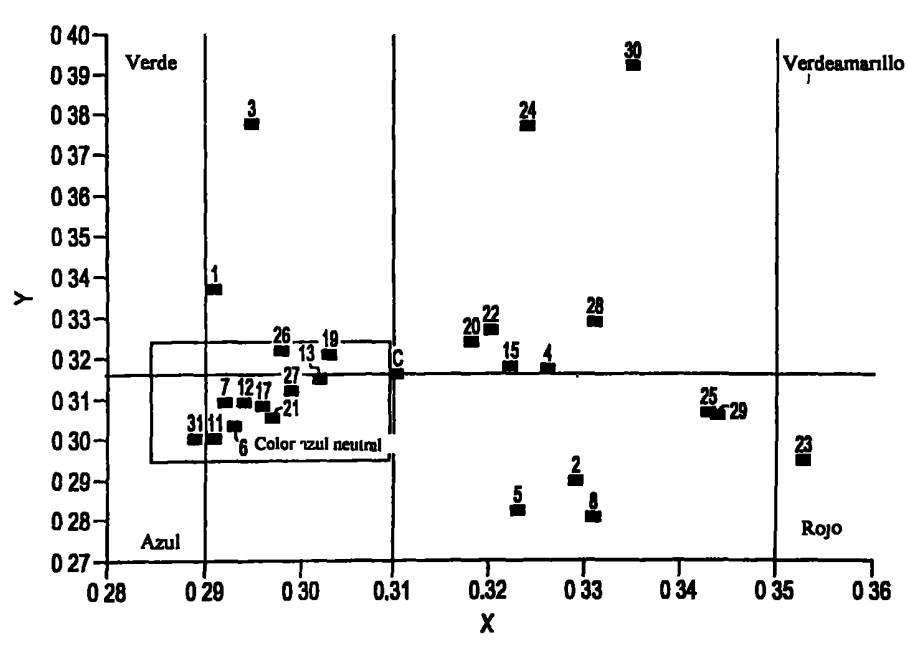
Handwritten signature or mark.

FIG. 6



Handwritten signature or mark.

FIG. 7



Handwritten signature or mark.

FIG. 8

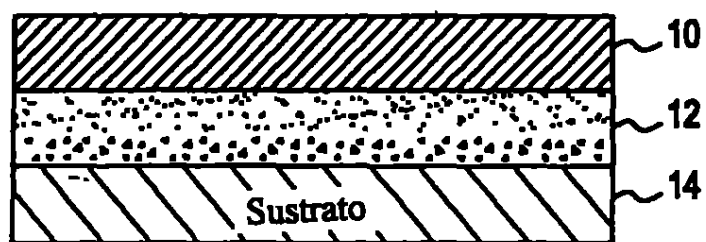


FIG. 9

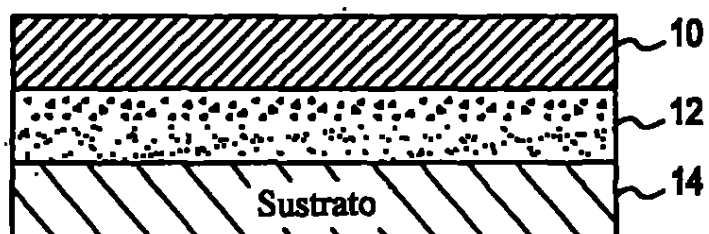


FIG. 10



FIG. 11



FIG. 12

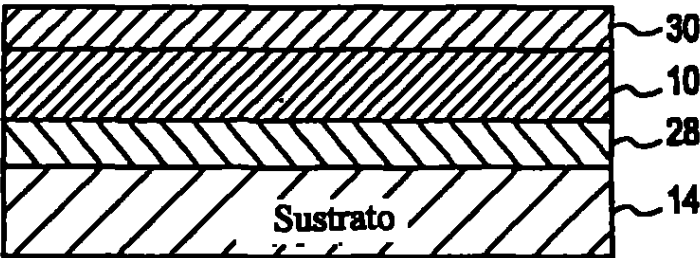


FIG. 13

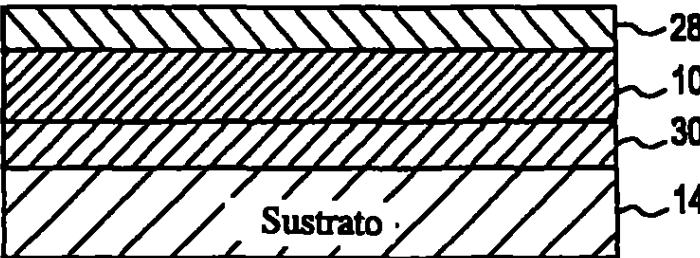


FIG. 14

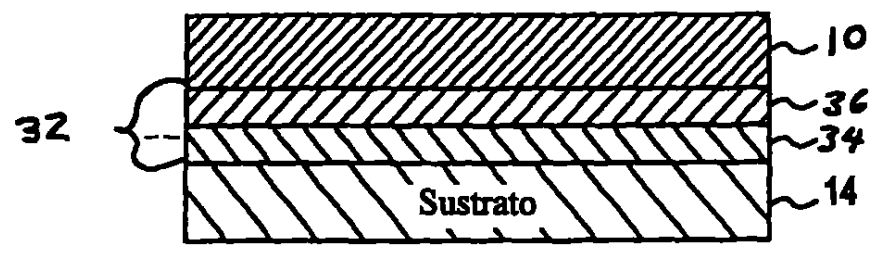


FIG 15

Valor de bruma

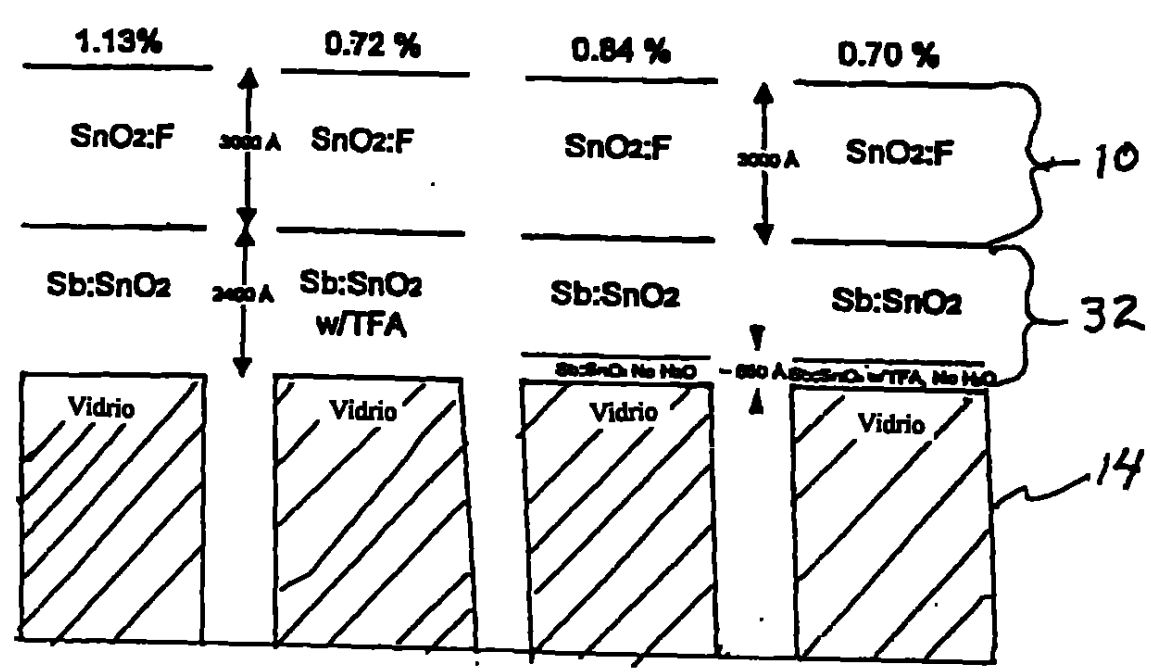
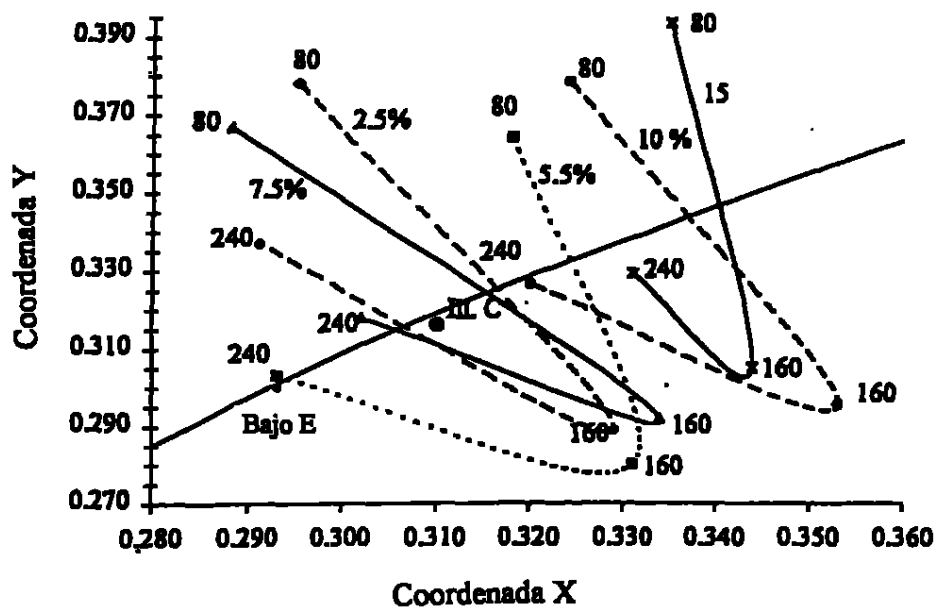
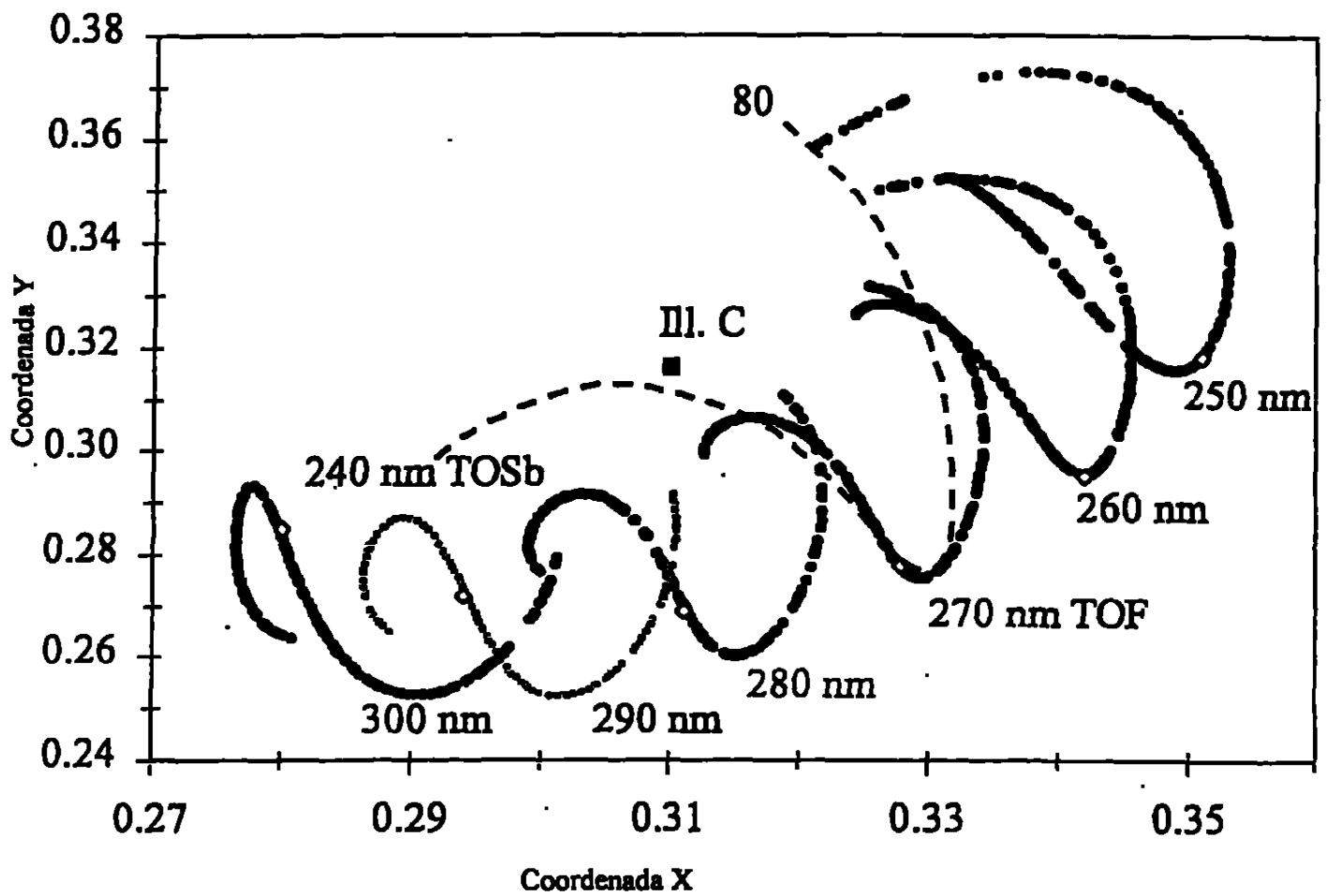


Figura 16: color reflejado de películas bicapa TOF/TOSb como una función del contenido de precursor SbCl_3 y espesor de película de la película TOSb. El espesor de la película TOF se mantuvo constante (300 nm).



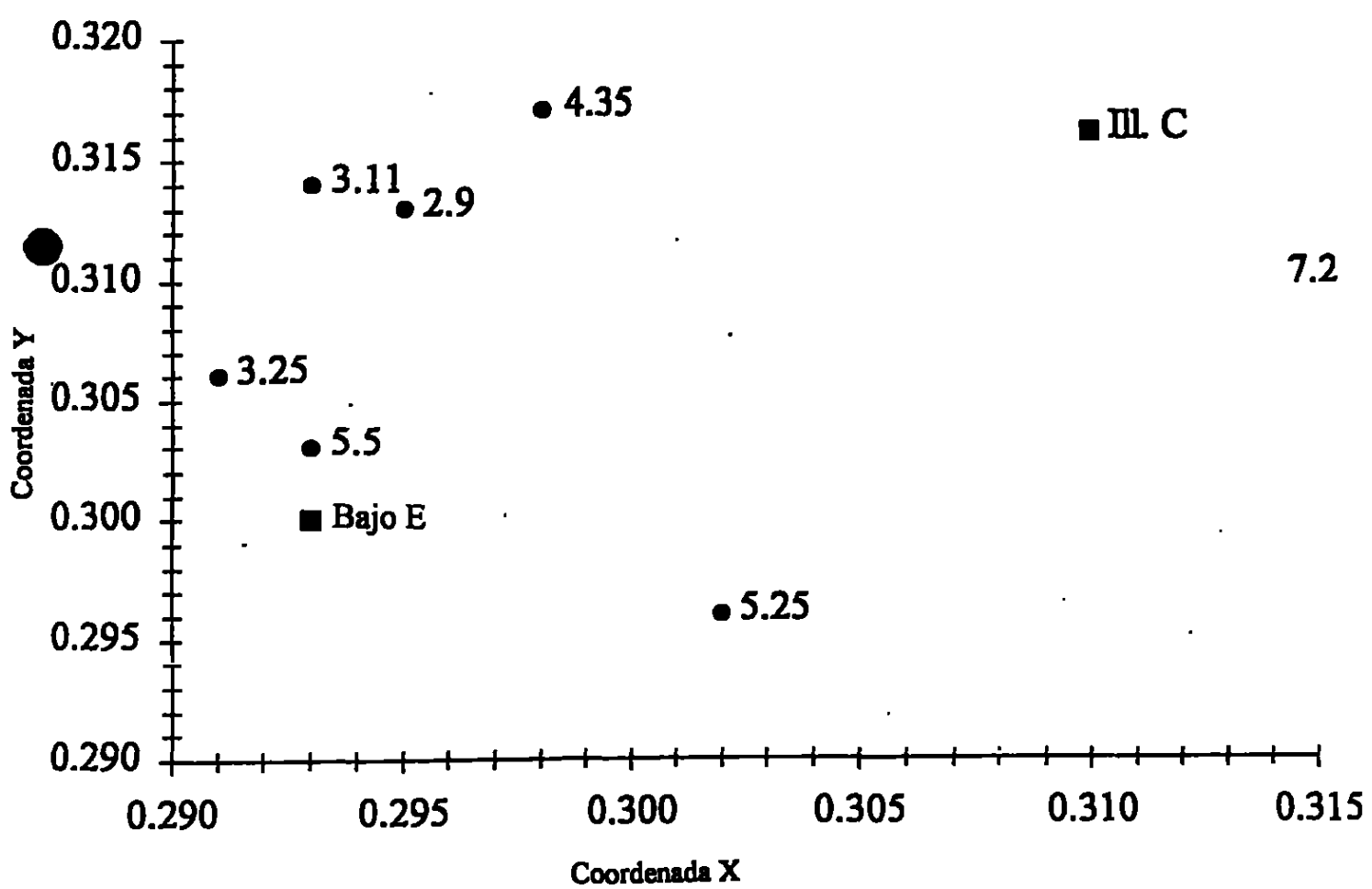
292 ~~at~~

Figura 17



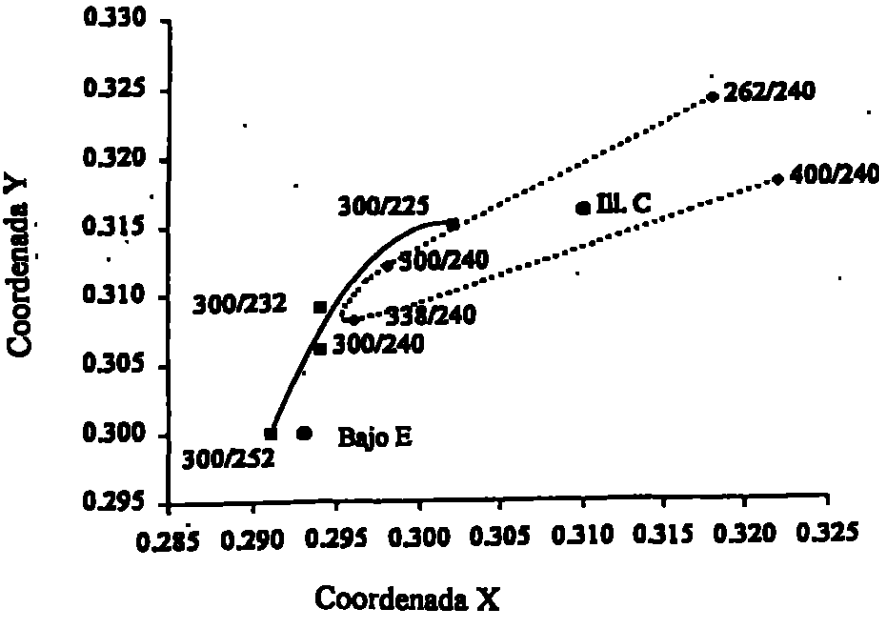
293
295

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.



294
206

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%.



✓
29517
EC

(A)

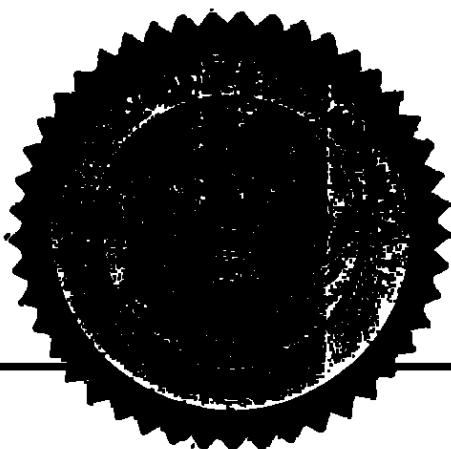
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document has been signed by **Geraldine M. McMenamin**
3. acting in the capacity of **Notary Public, Philadelphia County**
4. bears the seal/stamp **Geraldine M. McMenamin, Notary Public, Commonwealth of Pennsylvania**

Certified

5. at Harrisburg, Pennsylvania
6. The 25th day of October, 2001
7. by **Kim Pizzigrilli, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania**
8. No. 0127794
9. Seal/Stamp
10. Signature:



Kim Pizzigrilli

Kim Pizzigrilli

296.00

NOTARY'S CERTIFICATE

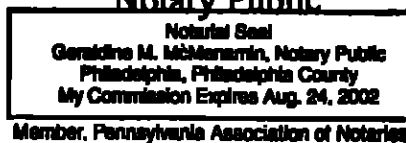
COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA

COUNTY OF PHILADELPHIA

THIS IS TO CERTIFY that this copy of the Assignment of U.S. Serial No. 09/699,681 Filed October 30, 2000 and executed by David A. Russo, Clem S. McKown, Christophe Roger, and Jeffrey L. Stricker, is a true copy of the original Assignment filed in the United States of America Patent and Trademark Office as verified by the recordation date of 02/01/2001, reel/frame 011486/0142.

Signed and sealed this 10th day of October, 2001, at Philadelphia, Pennsylvania, United States of America

Geraldine M. McMenamin
Notary Public



(SEAL)



297119
UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
Patent and Trademark Office
ASSISTANT SECRETARY AND COMMISSIONER
OF PATENTS AND TRADEMARKS
Washington, D.C. 20231

APRIL 17, 2001

ATOFINA CHEMICALS, INC.
NICHOLAS J. DEBENEDICTIS
2000 MARKET STREET
PHILADELPHIA, PA 19082

PTAS ATOFINA Chemicals, Inc.
Patent Dept.
Received



101607296A

APR 23 2001

Noted _____ Date _____
File _____

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
NOTICE OF RECORDATION OF ASSIGNMENT DOCUMENT

THE ENCLOSED DOCUMENT HAS BEEN RECORDED BY THE ASSIGNMENT DIVISION OF THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE. A COMPLETE MICROFILM COPY IS AVAILABLE AT THE ASSIGNMENT SEARCH ROOM ON THE REEL AND FRAME NUMBER REFERENCED BELOW.

PLEASE REVIEW ALL INFORMATION CONTAINED ON THIS NOTICE. THE INFORMATION CONTAINED ON THIS RECORDATION NOTICE REFLECTS THE DATA PRESENT IN THE PATENT AND TRADEMARK ASSIGNMENT SYSTEM. IF YOU SHOULD FIND ANY ERRORS OR HAVE QUESTIONS CONCERNING THIS NOTICE, YOU MAY CONTACT THE EMPLOYEE WHOSE NAME APPEARS ON THIS NOTICE AT 703-308-9723. PLEASE SEND REQUEST FOR CORRECTION TO: U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE, ASSIGNMENT DIVISION, BOX ASSIGNMENTS, CG-4, 1213 JEFFERSON DAVIS HWY, SUITE 320, WASHINGTON, D.C. 20231.

RECORDATION DATE: 02/01/2001

REEL/FRAME: 011486/0142
NUMBER OF PAGES: 3

BRIEF: ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S INTEREST (SEE DOCUMENT FOR DETAILS).

ASSIGNOR:
RUSSO, DAVID A.

DOC DATE: 01/17/2001

ASSIGNOR:
MCKOWN, CLEM S.

DOC DATE: 01/17/2001

ASSIGNOR:
ROGER, CHRISTPHE

DOC DATE: 01/17/2001

ASSIGNOR:
STRICKER, JEFFREY L.

DOC DATE: 01/17/2001

ASSIGNEE:
ATOFINA CHEMICALS, INC.
2000 MARKET STREET
PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA

19103-3222

SERIAL NUMBER: 09699681
PATENT NUMBER:

FILING DATE: 10/30/2000
ISSUE DATE:

FILED UNDER
123468 CIP U.S.
AND DOCKETED 4-24-01
Asg Recorded Noted
RY: *[Signature]*

298
300

011486/0142 PAGE 2

TARA WASHINGTON, EXAMINER
ASSIGNMENT DIVISION
OFFICE OF PUBLIC RECORDS

02-07-2001

299
U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Patent and Trademark Office

Tab settings → → → ▼



2-1-01

To the Honorable Commissioner of Patents

101607296

attached original documents or copy thereof.

1. Name of conveying party(ies):

David A. Russo, Clem S. McKown

Christophe Roger, Jeffrey L. Stricker

2. Name and address of receiving party(ies):

Name: ATOFINA Chemicals, Inc.

Internal Address:

Street Address: 2000 Market Street

City: Philadelphia

State: PA

ZIP: 19103-3222

Additional name(s) & address(es) attached?

☐ Yes

☒ No

Additional name(s) of conveying party(ies) attached?

☐ Yes

☐ No

3. Nature of conveyance:

☒ Assignment

☐ Merger

☐ Security Agreement

☐ Change of Name

☐ Other

Execution Date: January 17, 2001

4. Application number(s) or patent number(s):

If this document is being filed together with a new application, the execution date of the application is:

A. Patent Application No.(s)

09/699,681

B. Patent No.(s)

Additional numbers attached?

☐ Yes

☒ No

5. Name and address of party to whom correspondence concerning document should be mailed:

Name: Nicholas J. DeBenedictis

Internal Address: Patent Department - 26th Floor

6. Total number of applications and patents involved:

1

7. Total fee (37 CFR 3.41) \$ 40.00

☐ Enclosed

☒ Authorized to be charged to deposit account

8. Deposit account number:

01-2717

(Attach duplicate copy of this page if paying by deposit account)

02/02/2001 MARRMDL 00000061 012717 09699681

02 FC-581 40.00 CH

Street Address: ATOFINA Chemicals, Inc.

2000 Market Street

City: Philadelphia State: PA ZIP: 19082

DO NOT USE THIS SPACE

9. Statement and signature.

To the best of my knowledge and belief, the foregoing information is true and correct and any attached copy is a true copy of the original document.

Nicholas J. DeBenedictis

Name of Person Signing

Signature

Date

Total number of pages including cover sheet, attachments, and document:

3

Mail documents to be recorded with required cover sheet information to:
Commissioner of Patents & Trademarks, Box Assignments
Washington, D.C. 20231

(Form PTO-1595-Recordation Form Cover Sheet - page 1 of 3)

ASSIGNMENT OF INVENTION AND LETTERS PATENT

WHEREAS, we, David A. Russo, Clem S. McKown, Christophe Roger and Jeffrey L. Stricker, have invented certain new and useful improvements in SOLAR CONTROL COATED GLASS (Atty. Docket No. IR 3468CIP) for which an application for Letters Patent of the United States was filed on October 30, 2000, as Serial No. 09/699,681.

AND WHEREAS, ATOFINA Chemicals, Inc., a corporation organized under the laws of the Commonwealth of Pennsylvania, and having a place of business at 2000 Market Street, Philadelphia, Pennsylvania, 19103-3222, hereinafter called the assignee, is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to said invention within the United States of America and its territorial possessions and all foreign countries and any United States and foreign Letters Patent that may be granted therefor.

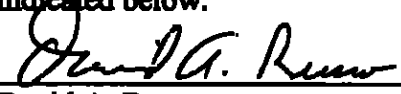
NOW, THIS INDENTURE WITNESSETH, that for good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, and with the intention of being legally bound hereby, we have assigned and transferred, and do hereby assign and transfer to the said assignee the entire right, title and interest in and to the said invention within the United States of America and its territorial possessions and all foreign countries and in and to any Letters Patent of the United States and foreign countries and all divisions, reissues, continuations, continuations-in-part, and extensions thereof that may be granted therefor and the right to apply for Letters Patent in foreign countries with full benefit of such priorities as may now or hereafter be granted to us by local laws or by treaty, including any international convention for the protection of industrial property, together with the right to extend the protection of said United States Letters Patent to the various territorial possessions now owned or which may be hereafter acquired by the United States of America, all said rights to be held and enjoyed by the assignee for its own use and behoof, and for the use and behoof of its successors or assigns, to the full end of the term for which said Letters Patent may be granted, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by us if this assignment and sale had not been made. And we do hereby request and authorize the Commissioner of Patents, U.S.A., to issue said Letters Patent when granted, in accordance with this assignment.

We further covenant and agree with the assignee that we have a full and unincumbered title to the invention herein assigned, which title we warrant unto the assignee, and we further agree that we will, without demanding any further consideration therefor, at the request but at the expense of the assignee, do all lawful

30.1
201

and just acts, including the execution and acknowledgment of instruments, that may be or become necessary for obtaining, sustaining or reissuing United States or foreign Letters Patent for the said invention, and for maintaining and perfecting the assignee's right to said invention and Letters Patent, particularly in cases of interference and litigation.

IN TESTIMONY WHEREOF, we have hereunto set our hand on the dates indicated below.



David A. Russo

01/17/01
Date



Clem S. McKown

17-Jun-2001
Date



Christophe Roger

Jan 17, 2001
Date



Jeffrey L. Stricker

17 Jun, 2001
Date

W:\LEGAL\PATENT\2002\PATENTS\US3468CIP\assignment.doc

302
1
384

TRADUCCIÓN OFICIAL 119/2001 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN IDIOMA INGLÉS REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL APROBADO POR RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE LA REPÚBLICA DE COLOMBIA.
(IR 3468CIP)

TRASPASO DE INVENCION Y PATENTE

Considerando que nosotros, David A. Russo, Clem S. McKown, Christophe Roger y Jeffrey L. Stricker, hemos inventado mejoras nuevas y útiles en el VIDRIO RECUBIERTO CON CONTROL SOLAR (Expediente IR 3468CIP) para el cual se presentó una solicitud de patente en Estados Unidos de América el 30 de octubre de 2000, bajo el número de serie 09/699,681.

Y CONSIDERANDO que ATOFINA Chemicals, Inc., una empresa organizada de acuerdo con las leyes del Estado de Pennsylvania, con sede principal de negocios en 2000 Market Street, Philadelphia, 19103-3222, a continuación llamada el cesionario, desea adquirir el derecho, título e interés completo sobre dicho invento dentro de los Estados Unidos de América y sus posesiones territoriales y sobre todas las patentes extranjeras y en cualesquiera de los Estados Unidos, que se pueda otorgar con respecto a este invento.

ESTE DOCUMENTO atestigua que por una contraprestación valiosa y debida, de la cual por el presente se acusa recibo, y con la intención de hacerlo legalmente obligatorio, por el presente hemos cedido y traspasado, y por el presente cedemos y traspasamos a dicho cesionario todos los derechos, títulos e intereses sobre dicho invento dentro de los Estados Unidos de

303
2
8

América y sus posesiones territoriales y en todos los países extranjeros y en todas las patentes en Estados Unidos y los países extranjeros y en todas las divisiones, reexpediciones, continuaciones, continuaciones parciales, y ampliaciones de las mismas que puedan ser otorgadas, así como el derecho a solicitar patentes en países extranjeros con pleno beneficio de las prioridades que ahora o posteriormente sean otorgadas a nosotros por las leyes locales o mediante tratados, incluyendo cualquier convención internacional para la protección de la propiedad industrial, junto con el derecho a ampliar la protección de dichas patentes estadounidenses a las diversas posesiones territoriales que actualmente posea o que puedan ser posteriormente adquiridas por los Estados Unidos de América. Todos esos derechos serán de posesión y disfrutados por el cesionario para su propio uso y beneficio, y para el uso y beneficio de sus sucesores o cesionarios, por todo el período por el cual se hubieren otorgado dichas patentes, en forma tan completa como si las mismas hubieran sido poseídas y disfrutadas por nosotros, si este traspaso y venta no se hubieren realizado. Además por el presente solicitamos y autorizamos al Comisionado de Patentes de Estados Unidos, emitir dichas patentes, de acuerdo con este traspaso.

Además acordamos con el cesionario que tenemos un título pleno y sin gravámenes sobre el invento aquí traspasado, cuyo título garantizamos al cesionario, y además acordamos que, sin solicitar ninguna contraprestación adicional por ello, a solicitud pero por cuenta del cesionario, realizaremos todos los actos justos y legales, incluyendo la firma y el reconocimiento de documentos,

304
3
286

que pudieren ser necesarios con el fin de obtener, mantener o reexpedir patentes estadounidenses o extranjeras por dicho invento, y para mantener y perfeccionar el derecho del cesionario sobre dicho invento y patentes, en especial en casos de litigio o derechos preexistentes.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, hemos firmado en las fechas que se indican a continuación.

Firmado: DAVID A. RUSSO. 17 de enero 2001

Firmado: CLEM S. MCKOWN. 17 de junio 2001

Firmado: CHRISTOPHE ROGER. 17 de enero 2001

Firmado: JEFFREY L. STRICKER. 17 de enero 2001

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE ESTADOS UNIDOS

OFICINA DE MARCAS Y PATENTES

AL HONORABLE COMISIONADO DE PATENTES.... HAY DOCUMENTOS ORIGINALES O COPIA DE LOS MISMOS ADJUNTA.

1. NOMBRE DE LA PARTE CEDENTE:

DAVID A. RUSSO, CLEM S. MCKOWN, CHRISTPHE ROGER, JEFFREY L. STRICKER.

2. NOMBRE Y DIRECCIÓN DEL CESIONARIO: ATOFINA CHEMICALS INC.

Dirección: 2000 Market Street, ciudad Filadelfia, Estado de PA, Código ZIP 19103-3222

Nombres y direcciones adicionales adjuntas? No

3. Tipo de transmisión de derechos: (x) Traspaso

Fecha de firma: 17 de enero de 2001.

4. Número de solicitud o de patente:

Solicitud de patente número 09/699,681

Números adicionales adjuntos? no

305
307

5. Nombre y dirección de la parte a la cual debe enviarse por correo la correspondencia relacionada con el documento:

Nombre: Nicholas J DeBenedictis. Dirección interna: Patent Department, 26th floor (Departamento de Patentes, piso 26)

Dirección : ATOFINA CHEMICALS INC, 2000 Market Street, Ciudad: Filadelfia. Estado Pensilvania. Código postal 19082

Número total de solicitudes y patentes implicadas? una

Total honorarios: USA \$40. (X) Se autoriza cargarlos a la cuenta de depósito.

8. Número de cuenta de depósito: 01-2717

(Adjuntar copia de esta página si se paga a través de la cuenta de depósito)

9. Declaración y firma

A mi leal saber y entender, la anterior información es verídica y correcta y cualquier copia adjunta es una copia verídica del documento original.

Nicholas J. DeBenedictis. Firma ilegible. Fecha: 30 de enero de 2001.

Número total de páginas incluyendo portada, anexos y el documento: 3

Documentos de correo deben ser registrados con la información requerida de la portada en la siguiente dirección:
COMMISSIONER OF PATENTS & TRADEMARKS, BOX ASSIGNMENTS,
WASHINGTON D.C. 20231.

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE ESTADOS UNIDOS

OFICINA DE MARCAS Y PATENTES

SUBSECRETARIO Y COMISIONADO DE MARCAS Y PATENTES

WASHINGTON, D.C, 20231

101607296A

17 de abril 2001

ATOFINA CHEMICALS, INC.

NICHOLAS J. DEBENEDICTIS

2000 MARKET STREET

PHILADELPHIA, PA 19082

OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE ESTADOS UNIDOS

NOTIFICACIÓN DE RADICACIÓN DE DOCUMENTO DE TRASPASO

EL DOCUMENTO ADJUNTO HA SIDO RADICADO ANTE LA DIVISIÓN DE TRASPASOS DE LA OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE ESTADOS UNIDOS. UNA COPIA MICROFILMADA COMPLETA. SE ENCUENTRA DISPONIBLE EN LA OFICINA DE BUSQUEDA DE TRASPASOS EN EL CARRETE Y MARCO MENCIONADOS A CONTINUACIÓN

POR FAVOR REVISAR TODA LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTA NOTIFICACIÓN. LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTA NOTA DE RADICACIÓN REFLEJA LOS DATOS EXISTENTES EN EL SISTEMA DE TRASPASO DE MARCAS Y PATENTES. EN CASO DE ENCONTRAR ERRORES O TENER PREGUNTAS RELACIONADAS CON ESTA NOTIFICACIÓN, USTED PUEDE CONTACTAR AL EMPLEADO CUYO NOMBRE APARECE EN ESTA NOTIFICACIÓN EN EL TELÉFONO 703-308-9723. POR FAVOR ENVIAR LA SOLICITUD DE CORRECCIÓN A : LA OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE ESTADOS UNIDOS, U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE, ASSIGNMENT DIVISION, BOX ASSIGNMENTS, CG-4, 1213 JEFFERSON DAVIS HWY, SUITE 320, WASHINGTON, D.C. 20231.

306
5
200

307
6-
25

FECHA DE RADICACIÓN: 02/01/2001. CARRETE/MARCO : 011486/0142

NÚMERO DE PÁGINAS: 3

MEMORIAL: TRASPASO DE INTERES DEL CEDENTE (VER EL DOCUMENTO
EN CUANTO A DETALLES)

CEDENTE:

RUSSO, DAVID A. FECHA DOCUMENTO 01/17/2001

CEDENTE:

MCKOWN, CLEM S. FECHA DOCUMENTO 01/17/2001

CEDENTE:

ROGER, CHRISTPHE FECHA DOCUMENTO 01/17/2001

CEDENTE:

STRICKER, JEFFREY L. FECHA DOCUMENTO 01/17/2001

CESIONARIO:

ATOFINA CHEMICALS, INC.

2000 MARKET STREET

PHILADELPHIA, PENNSYLVANIA

NÚMERO DE SERIE: 09699681

FECHA DE RADICACIÓN: 10/30/2000

TARA WASHINGTON, EXAMINADOR

DIVISIÓN DE TRASPASOS

OFICINA DE REGISTROS PÚBLICOS

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADO DE PENSILVANIA

CONDADO DE FILADELFIA

Por el presente certifico que esa copia del traspaso del
documento con número de serie 09/699,681 presentado el 30 de
octubre de 2000 y firmado por David A. Russo, Clem S. McKown,

308
7/10

Christophe Roger y Jeffrey L. Stricker, es una copia verídica del traspaso original presentado ante la Oficina de Marcas y Patentes de Estados Unidos de América tal como se verificó mediante la fecha de radicación 02/01/2001, carrete, marco 011486/0142.

Firmado y sellado hoy 10 de octubre de 2001, en Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América.

Firmado Geraldine M. McMenamin, notario público

Sello: Notario público, Geraldine M. McMenamin, notario público, Filadelfia, Condado de Filadelfia, Mi cargo vence el 24 de agosto de 2002. Miembro de la asociación de notarios de Pensilvania.

APOSTILLA:

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)

1. Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por GERALDINE M. MCMENAMIN

3. quien actúa en su calidad de NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE
FILADELFIA

4. lleva el sello de GERALDINE M. MCMENAMIN, NOTARIO PÚBLICO,
ESTADO DE PENNSILVANIA

CERTIFICADO

5. en Harrisburg, Pensilvania

309
311

6. el 25 de octubre de 2001

7. por Kim Pizzingrilli, secretario del estado de Pensilvania

8. Número 0127794

9. Sello:

Secretario de estado de Pensilvania.

10. Firma: Kim Pizzingrilli.

COLO-12362-801-002-7

WPCL002G ID 2837

Bogotá, 19 de noviembre de 2001

Eduardo Calado

Eduardo Calado Negrete
"TRADUCTOR OFICIAL"
INGLÉS - ESPAÑOL
Rm. 541 Febrero de 1997

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
Eduardo Calado
191913
Cuya firma aparece en el
documento desempeña
las funciones indicadas

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
2001 NOV 20 A 9 07
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.

184

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) INTERIOR(ES) PUESTA(S) POR Barbara Viquez

IDENTIFICADOS CON C.C. No.(s) _____

ES(SON) AUTENTICA(S) _____

SANTAFE DE BOGOTA, 20 NOV. 2001



2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 312

Radicación no 01-83503
Concepto Técnico no . 0685
Clasificación Internacional de Patentes : C03C0017/23

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

- | | |
|--|---|
| SI ☒ NO ☐ | Contiene un resumen de la invención (Art.26-e). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la descripción de la invención (Art.26-b). |
| SI ☒ NO ☐ | NO ES APLICABLE ☐ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d) |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c). |
| SI ☐ NO ☐ | NO ES APLICABLE ☒ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h). |
| SI ☐ NO ☐ | NO ES APLICABLE ☒ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afroamericanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i). |
| SI ☐ NO ☒ | La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-J). |
| SI ☒ NO ☐ | La prioridad coincide con la materia reivindicada. |
| SI ☒ NO ☐ | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

EXAMINADOR TÉCNICO
202050

Bogotá D. C. MAYO 09 de 2003.

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@ic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

311

Folio 213

2020
Bogotá DC

Doctor(a)
EMILIO FERRERO
Apoderado(a)

REFERENCIA:	Radicación No.	01-093503
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	0409
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

Cúmplase

Dado en Bogotá DC, a los

15 D MAYO 2003


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

202050

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia