

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **019368**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2014.03.31**

(51) Int. Cl. *C03C 17/36* (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201001515**

(22) Дата подачи заявки  
**2009.03.20**

---

(54) **ОСТЕКЛЕНИЕ, ОБЛАДАЮЩЕЕ СОЛНЦЕЗАЩИТНЫМИ И  
НИЗКОЭМИССИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

---

(31) **08102820.1**

(56) US-A1-2006046089  
WO-A-2006048462  
EP-A-0922681  
WO-A-2004071984

(32) **2008.03.20**

(33) **EP**

(43) **2011.06.30**

(86) **PCT/EP2009/053294**

(87) **WO 2009/115599 2009.09.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**АГК ГЛАСС ЮРОП (BE)**

(72) Изобретатель:  
**Ди Стефано Гастан (BE)**

(74) Представитель:  
**Квашнин В.П., Сапельников Д.А.  
(RU)**

---

(57) Изобретение относится к остеклению, которое является, по существу, прозрачным, содержащему набор тонких слоев, нанесенных в вакууме с применением магнетрона, обладающему солнцезащитными и/или низкоэмиссионными свойствами, где поверхностный защитный слой содержит слой, содержащий оксид титана и по меньшей мере один другой оксид металла высокой твердости, выбранный из группы, включающей:  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ . Остекление по настоящему изобретению является "сочетающимися".

**B1**

**019368**

**019368  
B1**

Изобретение относится к остеклениям, содержащим ряд тонких слоев, улучшающих солнцезащитные и низкоэмиссионные свойства, которые могут выдерживать тепловую обработку, такую как сгибание/закаливание. Эти остекления имеют, до и после такой тепловой обработки, оптические свойства (пропускающая способность, отражательная способность, цвет), которые достаточно схожи для того, чтобы одновременно применяться в одном и том же наборе, содержащем компоненты, не подвергнутые тепловой обработке, и компоненты, подвергнутые тепловой обработке, без образования различий, которые могут быть заметны. Остекления такого типа обычно называют "сочетающимися" или "самосочетающимися".

Общепринятые покрытия для рассматриваемых остеклений получают методами вакуумного напыления с применением магнетрона, и они непременно содержат один или более слоев, отражающих инфракрасное излучение, обычно основанных на металлическом серебре. Для сохранения качества этих металлических слоев, особенно для защиты их от механических и, кроме того, химических воздействий, а также для того, чтобы обеспечить селективное отражение инфракрасных лучей и пропускание максимально возможного количества лучей видимого спектра, слои на основе серебра заключены в ряд диэлектрических слоев.

Солнцезащитные или низкоэмиссионные остекления позволяют достичь заслуживающей внимание эффективности, как с точки зрения тепловых характеристик, так и с точки зрения оптических аспектов. Они, в особенности, могут иметь очень высокую селективность, другими словами, могут содержать мощные фильтры для инфракрасных лучей, и в то же время позволять видимому свету проходить через них. В наилучших условиях они показывают превосходную нейтральность отражения, особенно позволяют избегать нежелательного окрашивания.

Известны остекления, покрытые солнцезащитными или низкоэмиссионными слоями, которые могут выдерживать тепловую обработку типа сгибания/закаливания без значительного ухудшения свойств. Они содержат многослойные системы, которые защищают металлические слои, особенно от окисления. Эти системы обычно содержат несколько типов слоев, которые обеспечивают такую защиту.

Такие слои предпочтительно включают слои, расположенные друг над другом и покрывающие их. Эти слои защищают от всех внешних агрессивных факторов, влаги, окисления и т.д. Они также должны быть устойчивыми к механическим нагрузкам, износу, царапанию и т.д. Слои такого типа в основном включают слои на основе нитридов или оксинитридов, таких как  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{SiAlxOyNz}$ ,  $\text{TiNwOv}$ .

Также это касается слоев, которые находятся в непосредственном контакте со слоями на основе серебра, известными как "барьерные" слои. Эти слои должны защищать серебро от ухудшения, которое может возникнуть при контакте с соседними слоями или составляющими этих слоев, которые могут мигрировать, особенно в условиях рассматриваемой тепловой обработки. Эти слои особенно полезны в диэлектрических многослойных системах, образованных из оксидов металлов.

Другие слои также могут оказывать влияние на "сочетающуюся" природу, если их характеристики модифицированы с применением высоких температур.

Одной из целей данного изобретения является остекления, покрытые многослойной системой так, чтобы, независимо от того, подвергались ли они тепловой обработке в условиях операций сгибания/закаливания, они могли бы применяться в сочетании, при этом различия в оптических свойствах этих остеклений оставались значительно ограниченными.

На практике принято в качестве количественного критерия "сочетающейся" природы, чтобы различие в оптических свойствах продуктов без тепловой обработки и после тепловой обработки удовлетворяло условию:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \leq 4$$

предпочтительно

$$\Delta E \leq 2$$

и особенно предпочтительно

$$\Delta E \leq 1$$

В этих уравнениях  $L^*$ ,  $a^*$  и  $b^*$  являются колориметрическими координатами, выраженными в системе CIELAB (осветитель D, при  $10^\circ$ ).

Эти характеристики в основном относятся к видимому свету, отраженному вовне остеклениями. Оценка различий в цвете особенно важна для такого типа отражения, так как необходимо, чтобы здания имели однородный внешний вид для всего остекления. В меньшей степени, предпочтительно для того же условия, чтобы оно выполнялось в отношении отражения вовнутрь, хотя одновременно создавать обзор посредством нескольких остеклений, некоторые из которых обработаны теплом, а некоторые нет, не является общепринятым. Наконец, также предпочтительно обеспечить выполнение этого условия для света, пропускаемого такими остеклениями.

Обработка теплом, которой подвергаются остекления, обработка типа сгибания или закаливания, включает температуры порядка от 500 до 700°C в течение нескольких минут. Для простоты сравнения, обработка при 550°C в течение 5 мин взята в качестве ссылки.

Кроме желаемых качеств, рассматриваемые остекления также должны обладать достаточной устой-

чивостью к различным агрессивным факторам, которым они могут подвергаться. Особенно такими факторами являются химические агрессивные факторы: воздух, вода, соляные туманы и т.д., но также рассматриваются механические агрессивные факторы, которым остекления подвергаются во время транспортировки или превращений во время их применения.

Наиболее удаленные слои такой многослойной системы особенно должны придавать этим системам химическую устойчивость и механическую прочность, естественно, не ухудшая другие свойства. Ориентировочно, слои, которые, тем не менее, известны своей механической прочностью, особенно определенные карбиды, такие как карбиды титана и циркония, являются слишком абсорбирующими для того, чтобы применяться даже при крайне незначительной толщине.

Различные технические решения известного уровня техники, по меньшей мере, частично обращаются к требованиям, связанным с такими поверхностными слоями, известными как "верхние покрытия". В качестве таких слоев наиболее часто применяют слои на основе оксида титана, слои на основе оксида олова, слои на основе оксида кремния и слои на основе нитрида, особенно слои на основе нитрида кремния. Из опыта, слои на основе оксида титана или оксида олова слишком чувствительны к тепловой обработке. Нитриды титана и особенно оксинитриды циркония обладают хорошей устойчивостью к тепловой обработке, но эти слои показывают значительную переменчивость в пропускании света до и после обработки и поэтому не обеспечивают "сочетаемость" получаемых остеклений.

Для "сочетающихся" остеклений предложены поверхностные слои. Они, главным образом, основаны на нитридах окиси кремния и кремния. Нанесение окиси кремния очень сложно, и слои нитрида кремния показывают недостаточную устойчивость к царапанию.

В настоящем изобретении раскрываются солнцезащитные и низкоэмиссионные остекления, покрытые многослойными системами, которые придают им свойство "сочетаемости".

С этой целью в данном изобретении раскрывается применение остекления, покрытого многослойными системами, содержащими в качестве поверхностного слоя слой на основе оксида титана и, по меньшей мере, одного оксида другого металла высокой прочности, выбранного из группы, включающей:  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ .

Соответствующие пропорции оксида титана и других металлов могут лежать в широком диапазоне. Для того чтобы эффект был заметен, дополнительный(ые) оксид(ы) должен(ны) присутствовать в количестве по меньшей мере 5 мас.% и предпочтительно по меньшей мере 10 мас.% от общей массы.

В смешанном оксиде оксид титана присутствует в количестве по меньшей мере 40 мас.% и предпочтительно по меньшей мере 50 мас.%.

В особенно предпочтительном варианте, оксид титана присутствует в количестве по меньшей мере 55 мас.%.

В смешанных оксидах, применяемых согласно настоящему изобретению, в дополнение к оксиду титана, оксид циркония является особенно предпочтительным. Он предпочтительно присутствует в количестве от 15 до 50 мас.% от поверхностного слоя.

Кроме оксидов титана и перечисленных выше металлов, поверхностный слой согласно настоящему изобретению также содержит дополнительные оксиды, которые на практике неразрывны с указанными выше оксидами. Особенно это характерно для лантанидов, например, оксида иттрия или оксида гафния. Если такие оксиды присутствуют, их содержание остается относительно ограниченным и не превышает 8 мас.% от общей массы, обычно не превышает 5%.

Для того чтобы выполнять свои функции удовлетворительно, защитный поверхностный слой должен иметь определенную толщину, но относительно умеренная толщина может быть достаточной. Предпочтительно, толщина такого слоя составляет не менее 3 нм.

При условии, что оксиды, включенные в композицию такого поверхностного слоя, являются прозрачными, возможно применять более толстые слои, которые необходимы для улучшения устойчивости к тепловой обработке. Особенно возможно применять такой защитный слой в качестве компонента интерференционного фильтра, другими словами, в качестве слоя, который в значительной степени участвует в поддержании высокой пропускания видимого света и в установлении хорошей нейтральности отражения.

Поверхностный слой, применяемый в качестве компонента интерференционного фильтра, предпочтительно объединяют с другими диэлектрическими слоями. При выборе набора слоев необходимо принимать во внимание не только оптические или структурные свойства различных слоев (индекс, прозрачность, кристаллическую структуру, качество интерфейса), но также относительную простоту получения таких слоев.

Какая бы структура не рассматривалась, на практике поверхностный слой согласно настоящему изобретению имеет толщину не более 35 нм.

Поверхностные слои согласно настоящему изобретению умеренно чувствительны или не чувствительны к сгибанию или закаливанию с применением тепла. При обработке при температуре по меньшей мере 500°C в течение 5 мин и при толщине 20 нм их пропускающая способность не изменяется более чем на 0,1%.

Более того, остекления с покрытием согласно настоящему изобретению предпочтительно обладают

устойчивостью к царапинам, не превышающей 20%, согласно способу, который соответствует стандарту ASTM 2486D.

Остекления с покрытием согласно настоящему изобретению обладают очень хорошей устойчивостью в тестах на влажность. При прохождении теста "Cleveland" согласно стандарту ISO 6270 в течение 3 дней, достигаемый уровень преимущественно составляет по меньшей мере 3. Для образцов, проходящих тест на разбрызгивание солевых растворов согласно стандарту EN 1096, результаты преимущественно, были больше 3 после 2 дней тестирования.

Для получения многослойных систем, которые дают "сочетающиеся" остекления, необходимо, чтобы все слои были практически не чувствительны к условиям, которым подвергается остекление.

Среди применяемых слоев некоторые особенно подвержены модификации. Они включают, например, слои, которые по природе могут быть трансформированы под действием температуры, особенно слои, кристаллографическая структура которых может быть модифицирована. На практике известно, например, из опубликованной заявки на европейский патент EP 1980539, поданной от имени Заявителя, применение диэлектрических слоев на основе оксида титана, содержащих другой оксид, который противоостоит кристаллографическим изменениям рассматриваемого оксида, когда он подвергается обработке при температурах сгибания или закаливания.

Также это касается слоев, превращение которых возникает из-за химического изменения вследствие реакций составляющих слоев друг с другом, или реакций с компонентами атмосферы при рассматриваемой тепловой обработке. Эти слои включают такие, которые особенно подвержены реакции окисления.

Среди таких слоев особенно заметны те, которые склонны к взаимодействию с кислородом, "временные" или "барьерные" слои особенно соответствуют этим характеристикам.

Барьерные слои, предлагаемые в данной области техники для "сочетающихся" остеклений, включают, в основном, слои на основе сплава оксида хрома и никеля. Однако эти слои, которые относительно легко наносить, не обеспечивают наилучшие характеристики. Они относительно менее прозрачны, чем другие слои, такие как слои на основе оксида титана.

Состав барьерного слоя должен, главным образом, удовлетворять ряду условий, которые, в принципе, умеренно совместимы. Исходя из идеи, что они должны легко удерживать или быть способны легко удерживать кислород, такие слои обычно имеют недостаток кислорода в составе по сравнению с жестко стехиометрическими композициями. Что касается барьерных слоев, трудность в том, что их наносят непосредственно на слой серебра и что условия их нанесения должны тщательно контролироваться для предотвращения ухудшения слоя серебра.

По этой причине нанесение в неокислительной атмосфере в принципе оказывается предпочтительным. Авторы данного изобретения показали, однако, что выбор нанесения оксидного барьерного слоя в таких условиях не полностью удовлетворяет условию получения "сочетающегося" продукта. Причиной этого является то, что нанесение оксидных слоев в неокислительной атмосфере дает продукты, которые неизменно недоокислены, что, при тепловой обработке, приводит к значительному дополнительному окислению и, следовательно, к значительной модификации свойств рассматриваемого барьерного слоя. Эти модификации могут вызывать более или менее значительные изменения в опто-энергетических характеристиках остеклений.

Если нанесение барьерного слоя проводят с применением металлических мишеней, присутствие кислорода в атмосфере во время нанесения необходимо. При отсутствии кислорода барьер будет очень сильно недоокислен и будет обладать меньшей чувствительностью к последующей тепловой обработке.

Осуществление на практике, содержащее получение оксидных барьерных слоев из окисленных мишеней, известных как "керамические" мишени, дает оксидный барьерный слой даже в неокислительной атмосфере. Однако окисление слоя не является полным. По этой причине возможно последующее ухудшение такого барьера во время тепловой обработки. Поэтому для достижения степени окисления, близкой к стехиометрии, предпочтительным согласно настоящему изобретению является проведение процесса в окислительной атмосфере, даже при нанесении с применением керамических мишеней.

Согласно настоящему изобретению предпочтительно применяют барьерные слои на основе оксида титана. Эти слои предпочтительно являются смешанными слоями на основе оксида титана, легированного оксидом металла, выбранного из циркония, ниобия и тантала.

Условия нанесения поверхностных слоев в принципе менее строгие, поскольку выбор окислительной атмосферы для нанесения с применением металлических мишеней обуславливает меньший риск ухудшения серебряных слоев, которые ранее были покрыты другими диэлектрическими слоями. Более того, так как применение керамических мишеней дает большую стабильность процесса нанесения, особенно для определенных составляющих, таких как титан, эти керамические мишени обычно более предпочтительны, чем металлические мишени.

Полное окисление необходимо поверхностным слоям даже более чем барьерным слоям. Так как эти слои непосредственно подвергаются воздействию во время тепловой обработки, они подвержены высоко окислительным условиям. Для того чтобы в них не произошли существенные модификации во время такой обработки, необходимо с самого начала формировать слои, которые практически полностью окислены.

Для сохранения хорошей структуры слоев на основе серебра предпочтительно, согласно настоящему изобретению, наносить их на слой, который обеспечивает хорошую регулярность роста. Особенно предпочтительными слоями, соответствующими данной характеристике, являются слои на основе оксида цинка, особенно слои на основе легированного оловом оксида цинка.

Системы согласно настоящему изобретению содержат один, два или три слоя серебра, каждый из которых имеет толщину от 7 до 20 нм.

Данное изобретение подробно описано в представленных ниже примерах, а также проиллюстрировано на фигурах, где

на фиг. 1 представлена схема поперечного сечения остекления, покрытого многослойной системой согласно настоящему изобретению;

на фиг. 2 показана другая многослойная система согласно настоящему изобретению;

на фиг. 3 представлена еще одна многослойная система согласно настоящему изобретению.

Остекление на фиг. 1 показано в поперечном сечении без выдерживания пропорций различных компонентов, для ясности. Панель стекла 1 покрыта набором слоев, содержащим отражающий инфракрасные лучи слой на основе серебра 4. Этот серебряный слой расположен между двумя наборами диэлектрических слоев, которые защищают и придают ему хорошую проводимость света при хорошей нейтральности отражения.

Серебряный слой 4 предпочтительно нанесен на слой 3 на основе оксида цинка. Слои на основе оксида цинка и слои на основе легированного оксида цинка известны как способствующие образованию хорошего интерфейса с серебряными слоями и в целом улучшают свойства последних слоев. При одинаковом количестве серебра на единицу площади проводимость и, следовательно, излучательная способность слоев улучшается, когда они расположены подобным образом. Это может быть за счет низкой толщины чистого оксида цинка, толщина которого не превышает 15 нм. Присутствие такого слоя обеспечивает очень однородный интерфейс без шероховатостей. Поэтому для данного количества серебра слой предлагает высокую проводимость.

Если толщина оксида цинка больше, то существует риск развития роста столбчатых кристаллов, что приводит к менее однородному интерфейсу при повышенной шероховатости. Для того чтобы избежать такого типа роста, на практике обычно применяется легирование оксида цинка другими оксидами, особенно оксидом олова или алюминия.

Слои, полученные из смешанного оксида цинка и олова, обычно бывают двух типов. Слои, на которые наносят слои серебра, предпочтительно имеют низкое содержание оксида олова, в частности около 10 мас.%. Как указано выше, эти слои относительно тонкие и не превышают 15 нм. Второй тип слоя на основе смешанных оксидов цинка и олова применяют для того, чтобы составлять в диэлектрических пакетах основную часть оптического пути для отражательных эффектов. Для этой функции рассматриваемые слои обычно имеют толщину несколько десятков нанометров. Обычно слои такого типа получают из смешанного оксида, содержащего 50 мас.% каждого из оксида цинка и оксида олова. Эти слои обладают преимуществом большей стабильности, особенно во время тепловой обработки, которой может быть подвергнуто остекление.

В примере, показанном на фиг. 1, защитный слой 5 расположен на слое серебра 4. Это обычный слой, функцией которого является защищать серебряный слой от ухудшений, которые могут возникнуть во время последующих нанесений, особенно когда такие нанесения проводят реакцией, например, в окислительной атмосфере. Слой 5 обозначен как "барьерный" или "временный" слой. Он работает через взаимодействие с атмосферой, в которой наносят последующие слои, которая, при отсутствии такого слоя, могла бы реагировать со слоем серебра. Такие временные слои имеют очень низкую толщину. Они не превышают 6 нм, и их толщина предпочтительно составляет 2 или 3 нм. Они обычно основаны на оксидах, особенно титана, или смешанном оксиде NiCr, где оксид титана обладает преимуществом очень высокой прозрачности в видимом свете. Так как они наносятся, чтобы сохранять способность к взаимодействию, одновременно защищая серебро, их часто получают из мишеней соответствующих металлов и окисляют в следующей составляющей многослойной системы. По этой причине слои часто являются субстехиометрическими. Также возможно наносить их с применением керамических мишеней, которые сами по себе являются субстехиометрическими. Такой метод обработки делает возможным более удобным образом достигать хорошего окисления конечного слоя в области стехиометрии. Таким образом, коэффициент затухания слоя оптимально понижается.

На фиг. 1, слои 2, 6 и 8 являются слоями, включенными в состав инфракрасного фильтра. Они позволяют предотвращать отражения основной части лучей видимого спектра. В силу этих слоев цвет пропущенного света, и, кроме того, цвета отраженного света, также контролируется, известно, что в большинстве областей применения значительные усилия прилагаются к тому, чтобы последний был, по возможности, слабым и нейтральным.

Обычные диэлектрические слои в основном получают из оксидов Zn, Sn, Ti, Al, Zr, Nb. Их толщина зависит от требуемого оптического пути, который сам по себе зависит от толщины слоя, отражающего инфракрасные лучи. Отношения между этими магнитудами (толщина, индексы) превосходно установлены известными физическими соотношениями. Определение толщины является объектом симуляций с

применением общедоступных программ. Исходя из определенных таким образом значений, последующие уточнения проводят с учетом различий, которые могут существовать между эффективной структурой, композицией или конфигурацией и соответствующими характеристиками идеальных слоев.

Поверхностный слой 7 представляет собой слой согласно настоящему изобретению на основе оксида титана, который особенно эффективно придает устойчивость ( $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ).

Многослойную систему (I) такого типа согласно настоящему изобретению получают, начиная со стекла с последующим нанесением слоев:

слой	8	2	3	4	5	6	7
	ZSO <sub>9</sub>	TiZrOx	AZO	Ag	TiOx	ZSO <sub>9</sub>	TiZrOx
I	180	100	60	120 мг/м <sup>2</sup>	20	210	160

В этой таблице:

ZSO<sub>9</sub> означает слой из оксида цинка, легированного 10 мас.% оксида олова;

TiOx является недоокисленным оксидом титана;

TiZrOx является смешанным оксидом титана, содержащим, по массе, 50% TiO<sub>2</sub>, 46% ZrO<sub>2</sub>, остаток составляют элементы, обычно сопровождающие цирконий, особенно оксид Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

толщина выражена в Ангстремах.

Слои наносят на панель прозрачного стекла толщиной 4 мм.

Полученные образцы делят на две части. Первую оставляют без модификации. Вторую подвергают обработке при 550°C в печи в течение 5 мин. Свойства этих двух видов образцов сравнивают. Рассматриваемые свойства включают пропускание видимого света, Tv, отражение со стороны стекла, Rv, отражение со стороны слоя, Ri, и нормальную излучательную способность En.

	Без обработки	После обработки	Разница
Tv	78,21	79,01	0,8
Rv	11,53	11,57	0,04
Ri	11,88	11,95	0,07
En	0,047	0,047	0

Разницы очень малы. Большая касается пропускания видимого света, но тем не менее остается менее 1%. Эта разница не заметна глазу.

Стекло собирают в виде отдельного остекления. Панель с покрытием объединяют с панелью, толщиной 4 мм, несодержащей слою. Промежуток между двумя панелями стекла составляет 16 мм. В полученном остеклении слоев слою повернуты в направлении промежутка между панелями. Различия цвета между двумя сериями образцов измеряют. Цвета помечают по системе CIE-LAB. Определение касается пропущенного света, T, и света, отраженного вовнутрь, Ri или вовне Re. Многослойная система находится в положении 3, начиная с поверхности, повернутой в направлении внешнего падающего света.

	Без обработки			После обработки			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	90,83	-3,05	2,77	91,16	-2,77	3,26	0,98
Re	40,62	0,63	-4,45	40,68	0,27	-4,41	0,37
Ri	41,26	-0,06	-6,8	41,39	-0,28	-7,17	0,45

Колориметрические измерения показали, что для всех категорий, пропущенных или отраженных, все отклонения остаются менее 1. В частности, наиболее значительное отражение, особенно то, которое направлено вовнутрь, очень незначительно модифицировано. Остекления выглядят фактически идентичными.

Некоторые другие наборы слоев помечены, соответственно, как II, III и IV в следующих таблицах, все они содержат поверхностный слой на основе оксида титана, смешанного с цирконием или ниобием. Более того, условия нанесения поверхностного слоя, а также для некоторых временных слоев, отличаются согласно примерам. Некоторые из этих слоев наносят в практически нейтральной атмосфере (Ar), а другие наносят в атмосфере, полученной из смеси аргона с небольшой долей кислорода ( $\text{ArO}_2$ , содержащий 5%  $\text{O}_2$ ).

Наборы слоев представлены на фиг. 2. Во всех примерах первый слой (8), контактирующий с панелью стекла, является слоем смешанного оксида цинка и олова, содержащим 50 мас.% каждого из составляющих ( $\text{ZSO}_5$ ).

Второй слой (2) является смешанным оксидным слоем на основе оксида титана и циркония ( $\text{TiZrOx}$ ) или оксида титана и ниобия ( $\text{TiNbOx}$ ). Доля оксида циркония или ниобия составляет, как и раньше, 46 мас.%, и доля оксида титана составляет 50%. В примерах III и IV этот слой наносят в атмосфере, содержащей кислород, в то время как в примере 2 атмосфера содержит только аргон.

В примере III слой 2 находится в непосредственном контакте со слоем серебра. В примерах II и IV добавлен промежуточный слой (3), предназначенный для обеспечения однородного роста слоя серебра. В примере II он является слоем оксида цинка, легированного 10% оксида олова ( $\text{ZSO}_9$ ). В примере IV этим слоем ( $\text{ZnO-Al}$ ) является оксид цинка, легированный алюминием (4 мас.%).

Слой серебра (4) в трех примерах составляет 120  $\text{mg/m}^2$ .

Барьерный слой (5), соответственно, является смешанным оксидом титана и циркония ( $\text{TiZrOx}$ ) для примера II, смешанным оксидом титана и ниобия ( $\text{TiNbOx}$ ) для примера III и недоокисленным чистым оксидом титана ( $\text{TiOx}$ ) для примера IV. Все барьерные слои (5) нанесены в атмосфере аргона.

В примерах II и IV слой оксида цинка, легированного 10% оксида олова (6), нанесен на барьерный слой (5).

Самый толстый диэлектрический слой (9) получают из смешанного оксида цинка и олова при 50 мас.% ( $\text{ZSO}_5$ ) для трех примеров.

Поверхностный слой (7) имеет ту же природу, что и слой (2),  $\text{TiZrOx}$  или  $\text{TiNbOx}$ , и его наносят в той же атмосфере (чистый аргон или аргон с 5% кислорода).

Толщина слоев указана в следующей таблице. Толщина приведена в ангстремах.

	8	2	3	4	5	6	9	7
	$\text{ZSO}_5$	$\text{TiZrOx}$	$\text{ZSO}_9$	Ag	$\text{TiZrOx}$	$\text{ZSO}_9$	$\text{ZSO}_5$	$\text{TiZrOx}$
		(Ar) $\text{TiZrOx}$ ( $\text{ArO}_2$ )	$\text{ZnO-Al}$	$\text{mg/m}^2$	(Ar)			(Ar)
		$\text{TiNbOx}$ ( $\text{ArO}_2$ )			$\text{TiNbOx}$ (Ar)			$\text{TiNbOx}$ ( $\text{ArO}_2$ )
		$\text{TiZrOx}$ ( $\text{ArO}_2$ )			$\text{TiOx}$ (Ar)			$\text{TiZrOx}$ ( $\text{ArO}_2$ )
II	180	100	80	120	50	80	235	60
III	250	80	-	120	50	-	300	60
IV	180	100	80	120	50	80	200	100

Измерение свойств этих трех примеров проводят, как и раньше, сравнением значений без тепловой обработки и после тепловой обработки. Измерения проводят с изолированным остеклением, содержащим, как и ранее, панель стекла, толщиной 4 мм, на расстоянии 16 мм от панели, содержащей многослойную систему. Слои находятся на поверхности в положении 3 от внешней части остекления.

II	Без обработки	После обработки	Разница
Tv	76,9	78,6	1,7

Re	11,6	11,8	0,2
Ri	11,3	11,6	0,3
En	0,062	0,044	-0,018

II	Без обработки			После обработки			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	90,2	-3,7	3,8	91,0	-2,7	2,7	1,7
Re	40,7	-1,6	-4,9	41,1	-0,5	-7,1	2,5
Ri	40,3	0,5	-5,6	40,8	0,4	-5,6	0,5

III	Без обработки	После обработки	Разница
Tv	75,0	75,2	0,2
Re	12,9	13,3	0,4
Ri	11,8	12,1	0,3

En	0,08	0,055	-0,025
----	------	-------	--------

III	Без обработки			После обработки			□E
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	89,3	-2,7	2,5	89,4	-1,0	3,4	1,9
Re	42,9	-2,5	-8,2	43,5	-3,2	-8,3	0,8
Ri	41,1	-1,2	-6,9	41,7	-1,7	-7,17	1,3

IV	Без обработки	После обработки	Разница
Tv	78,2	79,0	0,8
Re	11,5	11,6	0,1
Ri	11,9	12,0	0,1
En	0,047	0,047	0



IV	Без обработки			После обработки			$\Delta E$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	90,8	-3,1	2,8	91,2	-2,3	3,3	1,0
Re	40,6	0,6	-4,5	40,7	0,3	-4,4	0,4
Ri	41,3	-0,1	-6,8	41,4	-0,3	-7,2	0,4

Тесты показали значительную стабильность оптических свойств систем, которые не содержат недоокисленные поверхностные слои, т.е. слои 7, нанесенные в окислительной атмосфере. Системы III и IV обе удовлетворяют этому условию. Наоборот, пример II, который содержит поверхностный слой, нанесенный в неокислительной атмосфере, чувствителен к тепловой обработке. Этот пример является более чувствительным, так как он содержит барьерный слой 2, который также наносит в неокислительной атмосфере и который подвержен модификации во время тепловой обработки.

Представленные выше тесты проводили на пилотной установке для нанесения слоев, после этого провели тесты на промышленных линиях для проверки стабильности полученных ранее результатов. Во всех этих тестах слоистые системы, представленные схематически на фигуре 3, были следующими:

2	3	4	5	6	9	7
ZSO <sub>5</sub>	ZSO <sub>9</sub>	Ag	ZnO-Al	ZSO <sub>9</sub>	ZSO <sub>5</sub>	TiZrOx
250	100	120 мг/м <sup>2</sup>		100	250	

Получают шесть серий продукта, по ссылочными номерами V - X, с единственной разницей между ними, касающейся толщины барьерного слоя 5 и поверхностного слоя 7. Толщина выражена в Ангстремах.

	V	VI	VII	VIII	IX	X
ZnO-Al	30	15	60	23	94	23
TiZrOx	63	63	63	35	35	17,5

Составленные изолированные остекления показали следующие результаты:

V	Без обработки	После обработки	Разница
Tv	79,3	80,5	-1,2
Re	12,5	12,7	0,2
Ri	12,9	12,9	0
TIR	0,076	0,057	0,019
R <sub>Ω</sub> □	6,73	4,44	2,29

V	Без обработки			После обработки			$\Delta E$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	91,3	-1,7	2,7	91,9	-1,5	2,6	0,6
Re	42,1	-2,6	-4,5	42,6	-2,5	-5,4	1,0
Ri	42,8	-3,4	-5,7	42,9	-3,0	-6,5	0,9

VI	Без обработки	После обработки	Разница
Tv	79,4	80,3	-0,9
Re	12,2	12,6	-0,4
Ri	12,4	12,6	-0,2
TIR	0,07	0,054	0,016

R $\Omega$ /□	5,52	5,43	0,09
---------------	------	------	------

VI	Без обработки			После обработки			$\Delta E$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	91,4	-1,9	2,6	91,8	-1,5	2,7	0,6
Re	41,7	-2,2	-4,7	42,3	-2,4	-5,4	0,9
Ri	42,1	-3,0	-6,2	42,5	-2,6	-6,9	0,9

VII	Без обработки	После обработки	Разница
Tv	78,7	77,5	1,2
Re	12,7	12,8	-0,1
Ri	13,4	13,8	-0,4
TIR	0,071	0,065	0,006
R $\Omega$ /□	5,63	5,4	0,23

VII	Без обработки			После обработки			$\Delta E$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	91,0	-2,1	3,4	90,5	-1,1	3,1	1,1
Re	42,6	-2,1	-6,9	42,7	-2,2	-6,4	0,5
Ri	43,6	-3,0	-7,4	44,2	-3,2	-7,9	0,8

VIII	Без обработки	После обработки	Разница
Tv	79,3	80,4	-1,1
Re	12,4	12,6	-0,2
Ri	12,8	13,0	-0,2
TIR	0,064	0,055	0,009
R $\Omega$ /□	5,11	4,33	0,78

VIII	Без обработки			После обработки			$\Delta E$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	91,3	-2,1	3,2	91,8	-1,7	3,1	0,7
Re	42,1	-2,0	-6,0	42,3	-2,1	-6,4	0,5
Ri	42,8	-2,8	-7,0	43,1	-2,7	-7,4	0,5

IX	Без обработки			После обработки			Разница
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
Tv	76,8			76,5			0,3
Re	14,6			14,7			-0,1
Ri	15,8			16,0			-0,2
TIR	0,067			0,068			-0,001
R $\Omega$ /□	5,64			5,6			0,04

IX	Без обработки			После обработки			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	90,1	-1,9	4,4	90,0	-1,0	3,8	1,0
Re	45,3	-2,6	-8,6	45,4	-3,0	-7,0	1,7
Ri	47,0	-3,6	-7,6	47,3	-3,8	-7,3	0,5

X	Без обработки	После обработки	Разница
Tv	79,1	80,0	-0,9
Re	12,5	12,9	-0,4
Ri	13,1	13,3	-0,2
TIR	0,058	0,058	0
RΩ□	5,06	4,34	0,72

X	Без обработки			После обработки			ΔE
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
T	91,2	-2,1	3,4	91,6	-1,6	3,3	0,7
Re	42,2	-1,9	-6,5	42,9	-2,2	-6,7	0,8
Ri	43,2	-2,8	-7,3	43,6	-2,6	-7,8	0,7

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Остекление, которое является, по существу, прозрачным, содержащее систему пленок, нанесенных в вакууме на стеклянную подложку с применением магнетрона, и обладающее солнцезащитными и/или низкоэмиссионными свойствами, придаваемыми, главным образом, по меньшей мере одним отражающим инфракрасные лучи слоем на основе серебра, содержащее в качестве поверхностного слоя слой на основе оксида титана и  $ZrO_2$ , где при тепловой обработке остекления в условиях температуры по меньшей мере  $550^\circ C$ , в течение 5 мин, осуществляемой после нанесения многослойной системы, его колориметрические характеристики пропускания света (Tv), отражения со стороны слоя (Re) и отражения со стороны стекла (Ri) таковы, что в координатах CIELAB для  $10^\circ$  наблюдаемые изменения удовлетворяют уравнению

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \leq 4,$$

для пропускающей и отражающей способности и предпочтительно

$$\Delta E \leq 2$$

в котором отражающий(ие) инфракрасные лучи слой(и) на основе серебра покрыт(ы) барьерным слоем на основе оксида металла, нанесенным из керамических мишеней и в слабо окислительной атмосфере.

2. Остекление по п.1, в котором изменения, наблюдаемые для отражения со стороны слоя (Re), удовлетворяют уравнению

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \leq 1.$$

3. Остекление по п.2, в котором колориметрические характеристики отражения со стороны стекла (Ri) и пропускания света удовлетворяют тому же условию

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \leq 1.$$

4. Остекление по любому из предшествующих пунктов, в котором оксид титана составляет по меньшей мере 40 мас.% от поверхностного слоя.

5. Остекление по любому из предшествующих пунктов, в котором поверхностный слой также содержит оксиды металлов, обычно присутствующие с оксидом циркония, где эти оксиды составляют не более 5 мас.% от всех оксидов поверхностного слоя.

6. Остекление по любому из предшествующих пунктов, в котором поверхностный слой содержит оксид циркония в количестве от 15 до 50 мас.%.

7. Остекление по любому из предшествующих пунктов, в котором поверхностный слой на основе оксида титана и оксида циркония имеет толщину не менее 3 нм.

8. Остекление по одному из пп.1-7, где поверхностный слой на основе оксида титана и оксида циркония имеет толщину не более 35 нм.

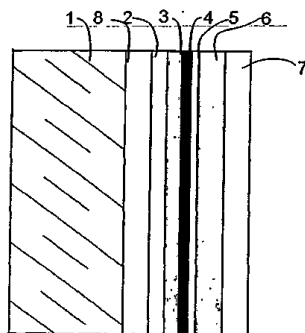
9. Остекление по п.1, в котором барьерный(ые) слой(и) основан(ы) на оксиде титана.

10. Остекление по п.1, в котором барьерный(е) слой(и) основан(ы) на смешанном оксиде титана и/или оксиде циркония, ниобия, алюминия или тантала.

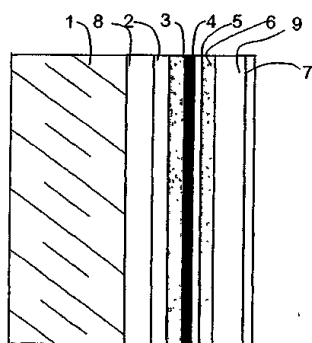
11. Остекление по любому из предшествующих пунктов, содержащее помимо поверхностного слоя по меньшей мере один функциональный слой на основе серебра и ряд диэлектрических слоев, расположенных между стеклянной подложкой и первым слоем серебра, при необходимости между всеми слоями серебра и над слоем серебра, который наиболее удален от подложки.

12. Остекление по п.11, содержащее один, два или три серебряных слоя, каждый из которых имеет толщину от 7 до 20 нм.

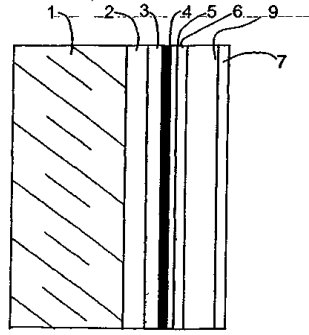
13. Остекление по п.11 или 12, в котором серебряный(ые) слой(и) нанесен(ы) на слой на основе оксида цинка, необязательного легированного оловом, или алюминием, или галлием.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

