

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201791452** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2017.10.31

(51) Int. Cl. *C03C 17/22* (2006.01)  
*C03C 17/36* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2015.12.22

---

(54) **ОСТЕКЛЕНИЕ, СОДЕРЖАЩЕЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ**

---

(31) 1463253

(32) 2014.12.23

(33) FR

(86) PCT/FR2015/053734

(87) WO 2016/102897 2016.06.30

(71) Заявитель:  
СЭН-ГОБЭН ГЛАСС ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:  
Майле Александр, Сингх Лаура  
Джейн (FR)

(74) Представитель:  
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к материалу, содержащему прозрачную подложку, покрытую пакетом тонких слоев, действующих на инфракрасное излучение, содержащих по меньшей мере один функциональный слой, характеризующийся тем, что пакет содержит защитное покрытие, осажденное, по меньшей мере, поверх одной части функционального слоя, причем защитное покрытие содержит по меньшей мере один нижний защитный слой на основе титана и циркония, причем эти два металла присутствуют в металлической, оксидной или нитридной форме, по меньшей мере один углеродный верхний защитный слой, внутри которого атомы углерода, находящиеся в основном в состоянии sp<sup>2</sup>-гибридизации, расположены поверх слоя на основе титана и циркония.

**A1**

**201791452**

**201791452**

**A1**

## **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

2420-543091EA/019

### **ОСТЕКЛЕНИЕ, СОДЕРЖАЩЕЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ**

Изобретение относится к материалу и способу получения материала, такого как остекление, содержащее прозрачную подложку, покрытую совокупностью тонких слоев, действующих на инфракрасное излучение, содержащее, по меньшей мере, один функциональный слой.

Материалы, содержащие совокупности слоев, действующих на инфракрасное излучение, используют в остеклениях, и называются «солнцезащитными», предназначенными для уменьшения количества входящей солнечной энергии, и/или в остеклениях, называемых «низкоизлучающими», предназначенных для уменьшения количества энергии, рассеиваемой наружу из здания или из транспортного средства.

Функциональные слои расположены между покрытиями на основе диэлектрических материалов, которые содержат, как правило, несколько диэлектрических слоев, позволяющих регулировать оптические свойства пакета.

Механической прочности этих сложных совокупностей слоев часто бывает недостаточно, и тем более, когда функциональные слои представляют собой металлические слои на основе серебра (или слои серебра). Это низкое сопротивление объясняется появлением на короткое время таких дефектов, как точки коррозии, царапин, и даже общего или частичного скалывания пакета в ходе его применения в нормальных условиях. Все дефекты или царапины, которые связаны с коррозией или с механическими напряжениями, подвержены не только эстетическому искажению покрытой подложки, но также и их оптических и энергетических характеристик.

Верхние защитные слои обычно используются для различных целей, в частности, для улучшения стойкости к исцарапыванию, стойкости к влажной коррозии и стойкости к термообработке при повышенных температурах.

В этих «солнцезащитных» или «слабоизлучающих» остеклениях, как правило, добиваются не сильного превышения поглощения в видимой области спектра. Это ограничение необходимо учитывать

при выборе материалов, составляющих пакет, и в частности, верхних защитных слоев.

Например, известны верхние защитные слои на основе оксида титана или смешанного оксида цинка и олова. Эти верхние защитные слои являются мало поглощающими. Однако, подложки, покрытые такими слоями, не демонстрируют существенной стойкости к исцарапыванию.

Также известно использование слоев углерода в форме графита или аморфного углерода для улучшения стойкости к исцарапыванию.

Слои аморфного углерода, называемые DLC («Diamond-Like-Carbon», «алмазоподобный углерод»), содержат атомы углерода в смешанном состоянии  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации. Такие слои не осаждаются стандартным магнетронным способом. Они, как правило, получаются путем плазмохимического осаждения из паровой фазы (PECVD), путем лазерной абляции, путем дугового распыления или осаждения с помощью ионного пучка.

Слои углерода, называемые «графитовыми», содержат атомы углерода в основном в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Такие слои значительно повышают поглощение для соответствующего материала в видимой и инфракрасной области спектра. Следовательно, эти слои используются как временный защитный слой, предназначенный для низких толщин.

Когда графитовые углеродные слои используются в качестве временного защитного слоя, они могут быть утрачены в ходе термообработки, за счет окисления в диоксиде углерода. Остаточное поглощение после термообработки минимально.

Когда графитовые углеродные слои используются для толщин порядка нанометра, повышение стойкости к исцарапыванию может быть незначительным.

Существует потребность в более эффективной защите подложек, покрытых совокупностями слоев, действующими на инфракрасное излучение, содержащими функциональные слои в ходе этапов изготовления, преобразования, переноса и/или хранения. Также, существует потребность в повышении стойкости к исцарапыванию для подложек, покрытых пакетом, действующим на инфракрасное излучение, без изменения оптических свойств, таких как

поглощение в видимой области спектра.

Заявитель неожиданно обнаружил, что использование защитного покрытия, содержащего, по меньшей мере, два слоя, - нижний защитный слой на основе титана и циркония и верхний защитный слой на основе углерода графит позволяет значительно повышать стойкость к исцарапыванию.

Защитное покрытие согласно изобретению эффективно, даже когда верхний защитный слой на основе углерода является крайне тонким, а именно, составляет менее 1 нм. Согласно этому варианту воплощения стойкость к исцарапыванию повышается без изменения оптических свойств, таких как поглощение в видимом спектре.

Изобретение относится к материалу, содержащему прозрачную подложку, покрытую совокупностью тонких слоев, действующих на инфракрасное излучение, содержащих, по меньшей мере, один функциональный слой, характеризующийся тем, что пакет содержит защитное покрытие, осажденное, по меньшей мере, поверх одной части функционального слоя, причем защитное покрытие содержит:

- по меньшей мере, один нижний защитный слой на основе титана и циркония, причем эти два металла присутствуют в металлической, оксидной или нитридной форме,

- по меньшей мере, один углеродный верхний защитный слой, внутри которого атомы углерода, находящиеся в основном в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, расположены поверх слоя на основе титана и циркония.

Нижний защитный слой на основе титана и циркония содержит эти два металла, присутствующие в металлической, оксидной или нитридной форме (далее - на основе титана и циркония). Этот нижний защитный слой расположен в порядке возрастания массового отношения титана к цирконию Ti/Zr, составляющего 60/40-90/10, 60/40-80/20, 60/40-70/30, 60/40-65/35.

Нижний защитный слой на основе титана и циркония расположен в порядке возрастания атомного отношения титана к цирконию Ti/Zr, составляющего 70/30-95/5, 70/30-85/15, 70/30-80/20.

Слои оксида титана и циркония можно осаждать в виде керамической мишени  $TiZrO_x$ . Отношение титана к цирконию Ti/Zr в слое почти эквивалентно соотношению для мишени.

Керамические мишени могут по необходимости содержать другие элементы, которые встречаются в слоях, осажденных из этих мишеней.

Нижний защитный слой имеет толщину:

- меньшую или равную 10 нм, меньшую или равную 7 нм или меньшую или равную 5 нм, и/или
- большую или равную 1 нм, большую или равную 2 нм или большую или равную 3 нм.

Используемый углеродный верхний защитный слой содержит атомы углерода, образующие связи углерод-углерод в основном в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Считается, что атомы слоя углерода находятся в основном в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, когда, по меньшей мере, 80%, по меньшей мере, 90%, а тем более, по меньшей мере, 100% атомов углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Гибридизация атомов углерода может быть охарактеризована инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье (FTIR).

Слой углерода согласно изобретению отличается этой характеристикой от слоев, называемых DLC, которые представляют собой аморфные слои углерода, по необходимости гидрированных, содержащих атомы углерода в смеси состояний  $sp^2$  и  $sp^3$ -гибридизации, предпочтительно, в основном  $sp^3$ . Атомы углерода в основном не находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации.

Углеродный верхний защитный слой согласно изобретению может быть получен катодным распылением при содействии магнитного поля, например, с помощью мишени графита. Атмосфера в камере для осаждения содержит нейтральный газ, предпочтительно, аргон.

Согласно одному варианту воплощения верхний защитный слой имеет толщину:

- меньшую или равную 5 нм, меньшую или равную 2 нм, менее 1 нм и/или
- большую или равную 0,1 нм, большую или равную 0,2 нм, большую или равную 0,5 нм.

Согласно одному выгодному варианту воплощения верхний защитный слой имеет толщину строго менее 1 нм, предпочтительно, 0,2-0,8 нм. Эти тонкие слои углерода существенно не изменяют

поглощение в видимой области спектра. Эти слои не обязательно необходимо устранять, даже когда добиваются повышенного светопропускания.

Защитное покрытие, состоящее из двух защитных слоев согласно изобретению, приносит значительное повышение стойкости к исцарапыванию по сравнению со стандартными постоянными защитными слоями, т.е., не предназначенными для удаления, и полученными на основе диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), смешанного оксида цинка и олова ( $\text{SnZnO}_x$ ).

Согласно этому варианту воплощения изменение светопоглощения в видимой области спектра  $A_{\text{abs}}$ , вызванного верхним защитным слоем, составляет менее 10%, предпочтительно, менее 5%, а наиболее предпочтительно, менее 2%. Изменение получают путем измерения светопоглощения подложки, покрытой пакетом, не содержащим верхний защитный слой ( $A_{\text{abs. Réf}}$ ), и той же подложки с нанесенным покрытием, содержащим верхний защитный слой ( $A_{\text{abs Inv}}$ ), последующим выполнением расчета:  $A_{\text{Abs}} = (A_{\text{abs réf}} - A_{\text{abs inv}})$ .

Все световые характеристики, представленные в описании, получают согласно принципам и способам, описанным в европейском стандарте EN 410, относящимся к определению световых и солнечных характеристик остеклений, используемых в конструкционном стекле. Под  $A_{\text{abs}}$  понимают описание поглощения при нормальном падении света, при осветителе D65 с полем обзора  $2^\circ$ .

Использование защитного покрытия, содержащего, в частности, один верхний защитный слой, обладающий низкой толщиной, приводит к исключительным свойствам стойкости к исцарапыванию, при поддержании низкого поглощения в видимой области спектра.

Совокупность слоев осаждают катодным распылением, при содействии магнитного поля (магнетронный способ). Согласно этому выгодному варианту воплощения все слои осаждают катодным распылением, при воздействии магнитного поля.

Если не указано иное, толщины, упомянутые в настоящем документе, представляют собой физические толщины, а слои представляют собой тонкие слои. Под тонким слоем понимают слой,

обладающий толщиной, составляющей от 0,1 нм до 100 мкм.

Во всем описании подложка согласно изобретению рассматривается как расположенная горизонтально. Пакет тонких слоев осаждают поверх подложки. Смысл выражений «над» и «под» и «ниже» и «выше» состоит в рассматривании их по отношению к этой ориентации. За исключением специального уточнения, выражения «над» и «под» не обязательно означают, что два слоя и/или покрытия расположены в контакте друг с другом. Поскольку точно определено, что один слой осажден «в контакте» с другим слоем или с покрытием, это означает, что невозможно иметь один или несколько слоев, вставленных между этими двумя слоями.

Функциональный слой выбирают из:

- металлического функционального слоя на основе серебра или металлического сплава, содержащего серебро,
- металлического функционального слоя на основе ниобия,
- функционального слоя на основе нитрида ниобия.

Является предпочтительным, чтобы функциональные слои представляли собой металлические функциональные слои на основе серебра.

Металлический функциональный слой на основе серебра содержит, по меньшей мере, 95,0%, предпочтительно, по меньшей мере, 96,5% а наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 98,0% по массе серебра относительно массы функционального слоя. Является предпочтительным, чтобы функциональный металлический слой на основе серебра содержал менее 1,0 мас.% металлов, отличных от серебра, относительно массы функционального металлического слоя на основе серебра.

Толщина функциональных слоев на основе серебра располагается в порядке возрастания 5-20 нм, 8-15 нм.

Слои серебра осаждают между покрытиями на основе диэлектрических материалов, которые содержат, как правило, несколько диэлектрических слоев, позволяющих регулировать оптические свойства совокупности слоев. Кроме того, эти диэлектрические слои позволяют защищать слой серебра от химических или механических повреждений. Таким образом, пакет тонких слоев предпочтительно содержит, по меньшей мере, один

функциональный металлический слой на основе серебра, по меньшей мере, два покрытия на основе диэлектрических материалов, где каждое покрытие содержит, по меньшей мере, один диэлектрический слой, таким образом, чтобы каждый функциональный металлический слой был осажден между двумя покрытиями на основе диэлектрических материалов.

Покрытия на основе диэлектрических материалов имеют толщину, превышающую 15 нм, и предпочтительно составляют 15-50 нм, а наиболее предпочтительно, 30-40 нм.

Диэлектрические слои покрытий на основе диэлектрических материалов обладают следующими характеристиками, - по отдельности или в сочетании:

- их осаждают катодным распылением, при воздействии магнитного поля,
- их выбирают из диэлектрических слоев с барьерной или стабилизирующей функцией,
- их выбирают из оксидов или нитридов одного или нескольких элементов, выбранного (выбранных) из титана, кремния, алюминия, олова и цинка,
- они обладают толщиной, превышающей 5 нм, предпочтительно, составляющей 8-35 нм.

Под диэлектрическими слоями с барьерной функцией понимают слой из материала, пригодного для создания барьера для диффузии кислорода и воды при высокой температуре, поступающего из окружающей атмосферы или из прозрачной подложки, к функциональному слою. Диэлектрические слои с барьерной функцией могут быть созданы на основе соединений кремния и/или алюминия, выбранных из оксидов, таких как  $\text{SiO}_2$ , нитридов, таких как нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и нитриды алюминия  $\text{AlN}$ , и оксинитридов  $\text{SiO}_x\text{N}_{y_i}$ , по необходимости легированных, по меньшей мере, одним другим элементом. Диэлектрические слои с барьерной функцией также могут быть на основе оксида цинка и олова.

Под диэлектрическими слоями со стабилизирующей функцией понимают слой из материала, пригодного для стабилизации границы раздела между функциональным слоем и данным слоем. Является предпочтительным, чтобы диэлектрические слои со стабилизирующей



функцией были созданы на основе кристаллизованного оксида, в частности, на основе оксида цинка, по необходимости легированного, по меньшей мере, одним другим элементом, таким как алюминий. Или, является предпочтительным, чтобы диэлектрические слои со стабилизирующей функцией представляли собой слои оксида цинка.

Диэлектрический слой или слои со стабилизирующей функцией может встречаться, по меньшей мере, над и/или под одним функциональным металлическим слоем на основе серебра или каждым функциональным металлическим слоем на основе серебра, которые находятся в непосредственном контакте с ним или разделены запирающим слоем.

Согласно одному выгодному варианту воплощения совокупность слоев, содержащая диэлектрический слой на основе нитрида кремния и/или алюминия, расположен, по меньшей мере, поверх одной части функционального слоя и под нижним защитным слоем на основе титана и циркония. Диэлектрический слой на основе нитрида кремния и/или алюминия имеет толщину:

- меньшую или равную 100 нм, меньшую или равную 50 нм или меньшую или равную 40 нм, и/или

- большую или равную 15 нм, большую или равную 20 нм или большую или равную 25 нм.

Является предпочтительным, чтобы диэлектрический слой на основе нитрида кремния и/или алюминия находился в контакте с нижним защитным слоем на основе титана и циркония.

Является предпочтительным, чтобы нижний защитный слой на основе титана и циркония находился в контакте с верхним защитным слоем.

Является предпочтительным, чтобы верхний защитный слой был последним слоем совокупности слоев, т.е., слоем, наиболее удаленным от подложки, покрытой пакетом.

Совокупности слоев могут содержать, среди прочего, запирающие слои, функция которых состоит в защите функциональных слоев, во избежание возможного повреждения, связанного с осаждением покрытия на основе диэлектрических материалов, или связанного с термообработкой. Согласно одному варианту

воплощения пакет содержит, по меньшей мере, один запирающий слой, расположенный под и в контакте с одним функциональным металлическим слоем на основе серебра, и/или, по меньшей мере, один запирающий слой, расположенный над и в контакте с одним функциональным металлическим слоем на основе серебра.

Среди традиционно используемых запирающих слоев, в частности, когда функциональный слой представляет собой металлический слой на основе серебра, можно упомянуть запирающие слои на основе металла, выбранного из ниобия Nb, тантала Ta, титана Ti, хрома Cr или никеля Ni, или на основе сплава, полученного, по меньшей мере, из двух из этих металлов, в частности, сплава никеля и хрома (NiCr).

Является предпочтительным, чтобы толщина каждого верхнего или нижнего запирающего слоя составляла:

- по меньшей мере, 0,5 нм или по меньшей мере, 0,8 нм и/или
- по большей мере, 5,0 нм или по большей мере, 2,0 нм.

Пример подходящей совокупности слоев согласно изобретению содержит:

- покрытие на основе диэлектрических материалов, расположенных под металлическим функциональным слоем на основе серебра, причем покрытие может содержать, по меньшей мере, один диэлектрический слой на основе нитрида кремния и/или алюминия,
  - по необходимости, один запирающий слой,
  - функциональный металлический слой на основе серебра,
  - по необходимости, один запирающий слой,
- покрытие на основе диэлектрических материалов, расположенных над функциональным металлическим слоем на основе серебра, причем покрытие может содержать, по меньшей мере, один диэлектрический слой на основе нитрида кремния и/или алюминия, - защитное покрытие.

Является предпочтительным, чтобы прозрачные подложки согласно изобретению были изготовлены из жесткого неорганического материала, такого как стекло, в частности, натрий-кальций-силикатного стекла, или органических материалов на основе полимеров (или из полимера).

Органические прозрачные подложки согласно изобретению также

могут быть полимерными, жесткими или гибкими. Примеры подходящих полимеров согласно изобретению включают, в частности:

- сложные полиэферы, такие как полиэтилентерефталат (ПЭТ), полибутилентерефталат (ПБТ), полиэтиленнафталат (ПЭН);
- полиакрилаты, такие как полиметилметакрилат (ПММА);
- поликарбонаты;
- полиуретаны;
- полиамиды;
- полиимиды;
- фторполимеры, такие как сложные фторэфиры, такие как этилен-тетрафторэтилен (ЭТФЭ), поливинилиденфторид (ПВДФ), полихлортрифторэтилен (ПХТФЭ), этилен-хлортрифторэтилен (ЭХТФЭ), сополимеры фторэтилен-пропилена (ФЭП);
- фотосшиваемые и/или фотополимеризуемые смолы, такие как тиоленовые, полиуретановые, уретанакрилатные, полиэфиракрилатные смолы, и
- политиуретаны.

Толщина подложки, как правило, находится в диапазоне 0,5-19 мм. Является предпочтительным, чтобы толщина подложки была меньше или равна 6 мм, и даже 4 мм.

Материал, т.е., прозрачная подложка, покрытая совокупностью слоев, не подвергается термообработке, но он может быть подвергнут термообработке при повышенной температуре, выбранной из отжига, например, путем прокаливания, такого как лазерный отжиг или обжарка, закалка и/или бомбировка. Температура термообработки превышает 400°C, предпочтительно, превышает 450°C, а наиболее предпочтительно, превышает 500°C. Осуществлять или не осуществлять термообработку на материале согласно изобретению будет зависеть от применения, для которого предназначен упомянутый материал. Продемонстрированные здесь свойства материала согласно изобретению, в частности, стойкость к исцарапыванию, не зависят от какой-либо термообработки. Таким образом, подложка, покрытая пакетом, образующая материал согласно изобретению, может быть подвергнута или не подвергнута бомбировке и/или может быть закалена или не закалена. Также

можно сказать, что он поддается закалке и/или бомбировке.

Подложка, покрытая совокупностью слоев, может представлять собой бомбированное и/или закаленное стекло.

Материал может присутствовать в форме монолитного остекления, многослойного остекления или множественного остекления, в частности, двойного остекления или тройного остекления.

Изобретение также относится к способу приготовления материала, содержащего прозрачную подложку, покрытую совокупностью тонких слоев, осажденных катодным распылением, по необходимости при воздействии магнитного поля, причем способ содержит последовательность следующих этапов:

- на прозрачной подложке осаждают, по меньшей мере, один функциональный слой, затем

- осаждают по необходимости, по меньшей мере, один диэлектрический слой на основе нитрида кремния и/или алюминия поверх функционального слоя, затем

- осаждают нижний защитный слой на основе титана и циркония, причем эти два металла присутствуют в металлической, оксидной или нитридной форме, поверх диэлектрического слоя на основе нитрида кремния и/или алюминия,

- осаждают углеродный верхний защитный слой, полученный путем распыления мишени углерода, предпочтительно, графита.

Способ может содержать, среди прочего, этап, в ходе которого подложку, покрытую совокупностью тонких слоев, подвергают термообработке при температуре, превышающей 400°C, предпочтительно, 500°C.

Наконец, изобретение относится к применению материала, такого как описанный ранее для изготовления остекления. Речь может идти, например, об остеклении зданий или транспортных средств.

#### Примеры

Совокупности тонких слоев, указанные ниже, осаждают на подложках из светлого натриево-кальциевого стекла толщиной 4 мм.

Для этих примеров, условия осаждения слоев, осаждаемых

путем распыления (распыление называется «катодно-магнетронным»), приведены в Таблице 1 ниже.

Слои оксида титана и циркония осаждают, начиная с керамической мишени из  $TiZrO_x$ . Отношение титана к цирконию Ti/Zr в мишени составляет 64:36 по массе, что соответствует атомному соотношению 77:23. Отношение титана к цирконию Ti/Zr в слое est почти эквивалентно соотношению для мишени.

Таблица 1	Используемые мишени	Давление осаждения	Газ	Показатель *
$Si_3N_4$	Si:Al (92:8 мас.%)	$2-15 \cdot 10^{-3}$ мбар	Ar:30-60%- N <sub>2</sub> :40-70%	2,00
NiCr	Ni:Cr (80:20 ат%)	$1-5 \cdot 10^{-3}$ Мбар	Ar до 100%	-
Ag	Ag	$2-3 \cdot 10^{-3}$ мбар	Ar до 100%	-
TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>x</sub>	$1,5 \cdot 10^{-3}$ Мбар	Ar 88% - O <sub>2</sub> 12%	2,32
TiZrO	TiZrO <sub>x</sub>	$2-4 \cdot 10^{-3}$ мбар	Ar 90% - O <sub>2</sub> 10%	2,32
C	Графит	$1,5 \cdot 10^{-3}$ Мбар	Ar 100%	2,25

ат.: атомный; мас: массовый; \*: до 550 нм.

Подложки, покрытые совокупностью слоев, защищенные согласно изобретению, поддаются закалке и бомбировке.

Остекление		Сравнительный пример	Изобретение
Верхний защитный слой	C	0,83	0,83
Нижние защитные слои	TiZrO <sub>x</sub>		
	TiO <sub>x</sub>		
Антиотражающее покрытие	$Si_3N_4$	35	35
Запирающий слой ОВ	NiCr	0,4	0,4
Функциональный слой	Ag	7	7
Запирающий слой UV	NiCr	0,7	0,7
Антиотражающее покрытие	$Si_3N_4$	35	35
Подложка (мм)	стекло	4	4

Для оценки механической стойкости различных совокупностей слоев на материале согласно изобретению были выполнены испытания:

- Испытание стальной ватой («steel wool»),
- Испытание «крюком» («harp test»).

Испытание стальной ватой («steel wool») и испытание

«крюком» представляют собой два испытания, которые состоят в произвольном нанесении царапин на поверхность материала со стороны совокупности слоев.

Испытание стальной ватой состоит в осуществлении определенного количества возвратно-поступательных движений при трении куском стальной ваты, по материалу, со стороны совокупности слоев, при постоянном давлении.

Испытание «крюком» осуществляют в целях моделирования условий трения, при которых подложка, покрытая совокупностью слоев, может быть подвергнута воздействию каретки с крюком. Это испытание состоит в трении материала, со стороны совокупности слоев, шнуром, исходящим из каретки с крюком.

Эти два испытания были проведены на очищенных подложках. Очищенные подложки после нанесения царапин подвергают воздействию этапа очистки, состоящей в нескольких пропусканиях через мойную машину.

Затем подложки закаливают, например, в течение X минут при XX°C. Затем, визуально оценивают состояние материала.

В зависимости от градуировки, присваивают следующую оценку:

- 1: стекло не исцарапано или исцарапано очень слабо (0-5 царапин),
- 2: стекло слабо исцарапано (до 20 царапин),
- 3: стекло достаточно исцарапано (до 50 царапин),
- 4: стекло сильно исцарапано (количество царапин превышает 50).

Пример	Испытание	Оценка
Inv. 1	Стальная вата	4
	Крюк	3
Inv.2	Стальная вата	1
	Крюк	1

Материал согласно изобретению удовлетворяет каждому из этих испытаний и дает отличные результаты с точки зрения стойкости к исцарапыванию. Более того, этап промывки не меняет полученных хороших свойств, связанных со стойкостью к исцарапыванию.

- Испытание на исцарапывание по Эриксену (EST),
- Испытание щетками по Эриксену (EBT) до и после закалки, до 1000 циклов,
- Опель - до 2000 циклов,
- Испытание на чистку.

Испытание щетками по Эриксену (EBT) состоит в воздействии на различные подложки, покрытые до (EBT) и после закалки (TT-EBT) определенным количеством циклов (1000), в ходе которых пакет, покрытый водой, протирают с помощью щетки. Считается, что подложка удовлетворяет испытанию, если никакая метка не видна невооруженным глазом. Испытание перед закалкой приводит к хорошим данным по способности остекления к исцарапыванию в ходе операции промывки. Испытание после закалки приводит к хорошим данным по распространению царапин после термообработки.

Испытание на исцарапывание по Эриксену (EST) состоит в применении усилия к образцу в ньютонах, с помощью острия (острия ван Лаара, стального шарика). В зависимости от стойкости к исцарапыванию пакета, могут быть получены различные типы царапин: непрерывные, прерывистые, широкие, узкие, и т.д.

Испытание Опеля позволяет оценивать стойкость к истиранию. Его осуществляют в соответствии со стандартов EN1096-2 при 2000 циклов.

Испытание на чистку состоит в трехкратном пропускании подложки через мойную машину.

Материал согласно изобретению удовлетворял каждому из этих испытаний и дал исключительные результаты с точки зрения стойкости к исцарапыванию.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Материал, содержащий прозрачную подложку, покрытую совокупностью тонких слоев, действующих на инфракрасное излучение, содержащих, по меньшей мере, один функциональный слой, характеризующийся тем, что пакет содержит защитное покрытие, осажденное, по меньшей мере, поверх одной части функционального слоя, причем защитное покрытие содержит:

- по меньшей мере, один нижний защитный слой на основе титана и циркония, причем эти два металла присутствуют в металлической, оксидной или нитридной форме,

- по меньшей мере, один углеродный верхний защитный слой, внутри которого атомы углерода, находящиеся в основном в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, расположены поверх слоя на основе титана и циркония.

2. Материал по п. 1, отличающийся тем, что он может быть подвергнут термообработке.

3. Материал по п. 1, отличающийся тем, что он не подвергнут закалке.

4. Материал по п. 1, отличающийся тем, что он подвергнут закалке.

5. Материал по любому из предыдущих п.п., отличающийся тем, что он поддается закалке и/или бомбировке.

6. Материал по любому из предыдущих п.п., отличающийся тем, что нижний защитный слой имеет толщину:

- меньшую или равную 5 нм, и/или
- большую или равную 2 нм.

7. Материал по любому из предыдущих п.п., отличающийся тем, что верхний защитный слой имеет толщину, меньшую или равную 5 нм.

8. Материал по одному или нескольким предыдущим п.п., отличающийся тем, что верхний защитный слой имеет толщину менее 1 нм.

9. Материал по любому из предыдущих п.п., отличающийся тем, что верхний защитный слой имеет толщину в интервале между 0,2 и 0,8 нм.

10. Материал по любому из предыдущих п.п., отличающийся



тем тем, что совокупность слоев содержит диэлектрический слой на основе нитрида кремния и/или алюминия расположен, по меньшей мере, поверх одной части функционального слоя и под нижним защитным слоем на основе титана и циркония.

11. Материал по п. 9, отличающийся тем, что диэлектрический слой на основе нитрида кремния и/или алюминия имеет толщину:

- меньшую или равную 50 нм, и/или
- большую или равную 20 нм.

12. Материал по п. 10 или 11, отличающийся тем, что диэлектрический слой на основе нитрида кремния и/или алюминия находится в контакте с нижним защитным слоем на основе титана и циркония.

13. Материал по любому из предыдущих п.п., отличающийся тем, что нижний защитный слой на основе титана и циркония характеризуется массовым отношением титана к цирконию Ti/Zr, в интервале между 60/40 и 90/10.

14. Материал по любому из предыдущих п.п., отличающийся тем, что функциональный слой выбирают из:

- металлического функционального слоя на основе серебра или металлического сплава, содержащего серебро,
- металлического функционального слоя на основе ниобия,
- функционального слоя на основе нитрида ниобия.

15. Материал по любому из предыдущих п.п., отличающийся тем тем, что пакет тонких слоев содержит, по меньшей мере, один функциональный металлический слой на основе серебра, по меньшей мере, два покрытия на основе диэлектрических материалов, где каждое покрытие содержит, по меньшей мере, один диэлектрический слой, таким образом, чтобы каждый функциональный металлический слой был осажден между двумя покрытиями на основе диэлектрических материалов.

16. Материал по любому из п.п. 14 или 15, отличающийся тем, что совокупность слоев содержит, по меньшей мере, один запирающий слой, расположенный под и в контакте с одним функциональным металлическим слоем на основе серебра и/или, по меньшей мере, один запирающий слой, расположенный над и в

контакте с одним функциональным металлическим слоем на основе серебра, или запирающие слои на основе металла, выбранного из ниобия Nb, тантала Ta, титана Ti, хрома Cr или никеля Ni или на основе сплава, полученного, по меньшей мере, из двух из этих металлов.

17. Материал по любому из п.п. 14-16, отличающийся тем, что совокупность слоев содержит:

- покрытие на основе диэлектрических материалов, расположенных под металлическим функциональным слоем на основе серебра, причем покрытие содержит, по меньшей мере, один диэлектрический слой на основе нитрида кремния и/или алюминия,
  - по необходимости, один запирающий слой,
  - функциональный металлический слой на основе серебра,
  - по необходимости, один запирающий слой,
- покрытие на основе диэлектрических материалов, расположенных над функциональным металлическим слоем на основе серебра, причем покрытие содержит, по меньшей мере, один диэлектрический слой на основе нитрида кремния и/или алюминия,
  - защитное покрытие.

18. Материал по любому из предыдущих п.п., такой как, с прозрачной подложкой, изготовленной:

- из стекла, а именно натрий-кальций-силикатного, или
- из полимера, а именно, из полиэтилена, из полиэтилентерефталата или из полиэтиленнафталата.

19. Способ приготовления материала, содержащего прозрачную подложку, покрытую совокупностью тонких слоев, осажденных катодным распылением, по необходимости при воздействии магнитного поля, способ содержит последовательность следующих этапов:

- на прозрачной подложке осаждают, по меньшей мере, один функциональный слой, затем
  - поверх функционального слоя осаждают по необходимости, по меньшей мере, один диэлектрический слой на основе нитрида кремния и/или алюминия, затем
    - осаждают нижний защитный слой на основе титана и циркония, причем эти два металла присутствуют в металлической,

оксидной или нитридной форме, поверх диэлектрического слоя на основе нитрида кремния и/или алюминия,

- осаждают углеродный верхний защитный слой, полученный путем распыления мишени углерода, предпочтительно, графита.

20. Применение материала по одному из п.п. 1-18, для изготовления остекления.

По доверенности