

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034748**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.17

(21) Номер заявки
201792378

(22) Дата подачи заявки
2016.05.10

(51) Int. Cl. **B32B 17/10** (2006.01)
B60J 10/70 (2016.01)
C03C 17/34 (2006.01)
B60J 1/10 (2006.01)

(54) **СТЕКЛО С ОТРАЖАЮЩИМ ТЕПЛОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЕМ И
РАЗМЕЩЕННЫМ НА НЕМ КРЕПЕЖНЫМ ИЛИ УПЛОТНИТЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ**

(31) **15167777.0**

(32) **2015.05.15**

(33) **EP**

(43) **2018.03.30**

(86) **PCT/EP2016/060475**

(87) **WO 2016/184732 2016.11.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СЭН-ГОБЭН ГЛАСС ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:
Манц Флориан, Хаген Ян (DE)

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

(56) EP-A1-2639032
WO-A1-2013131667
EP-A2-0434656
EP-A1-0576179
US-B1-6309755
EP-A2-0515847
EP-A2-1281613
US-A-5492951

(57) Изобретение относится к стеклу для отделения внутреннего пространства от внешней окружающей среды, по меньшей мере включающему подложку (1), отражающее тепловое излучение покрытие (2) на поверхности (i) обращенной к внутреннему пространству стороны подложки (1), которое имеет по меньшей мере один функциональный слой (2a), содержащий прозрачный проводящий оксид (TCO), и его самый верхний слой (2b) содержит диоксид кремния (SiO₂), и полимерный крепежный или уплотнительный элемент (3) на отражающем тепловое излучение покрытии (2).

B1

034748

034748
B1

Изобретение относится к стеклу с отражающим тепловое излучение покрытием и размещенным на нем крепежным или уплотнительным элементом, к способу его изготовления и его применению.

Внутренне пространство автомобиля может сильно нагреваться летом при высоких температурах окружающей среды и интенсивном прямом солнечном освещении. Если наружная температура является более низкой, чем температура в салоне автомобиля, что, в частности, происходит зимой, то холодное оконное стекло действует как теплоотвод, что доставляет пассажирам неприятные ощущения. Также нужно настраивать кондиционер на высокую теплопроизводительность, чтобы предотвращать охлаждение салона через стекла автомобиля.

Известны отражающие тепловое излучение покрытия (так называемые энергосберегающие (Low-E) покрытия). Такое покрытие отражает значительную часть солнечного излучения, в особенности в инфракрасной области, что летом приводит к уменьшению нагревания салона автомобиля. Кроме того, покрытие сокращает излучение длинноволнового теплового излучения от нагретого оконного стекла внутрь салона автомобиля, когда покрытие нанесено на обращенную к салону автомобиля поверхность стекла. Кроме того, такое покрытие при низких наружных температурах зимой уменьшает излучение тепла из салона во внешнюю окружающую среду.

Автомобильные стекла часто оснащаются крепежными или уплотнительными элементами. Примерами тому являются клеевые валики для крепления стекла к кузову автомобиля, уплотнительные ленты для герметизации зазоров между стеклом и кузовом автомобиля, или клеевые средства для размещения прикрепляемых деталей, например, таких как рукоятки для открывания окон или зеркала заднего вида. Крепежные или уплотнительные элементы могут быть изготовлены и впоследствии приклеены к стеклу, или, в частности, также непосредственно экструдированы на стекло. Способы нанесения полимерных элементов экструдированием известны, например, из патентных документов DE 19604397 C1, DE 4232554 C1 и DE 3930414 A1.

Эти крепежные или уплотнительные элементы в случае автомобильных стекол обычно наносятся на ту же поверхность, как и энергосберегающее покрытие, а именно, на поверхность со стороны внутреннего пространства. Это может приводить к проблемам, так как энергосберегающее покрытие обуславливает изменение свойств поверхности стекла, в частности характеристик адгезии и адсорбции стекла. Вследствие этого проявляется негативное влияние на необходимое для массового производства воспроизводимое и стабильное размещение крепежных или уплотнительных элементов. К тому же присутствие энергосберегающего покрытия может ослаблять сцепление крепежных или уплотнительных элементов со стеклом.

Во избежание этой проблемы возможно формирование области стекла, на которой должен размещаться крепежный или уплотнительный элемент, без нанесения энергосберегающего покрытия. Так, например, окружная краевая область стекла, на которой должны быть размещены клеевой валик или уплотнительная лента, впоследствии освобождается от покрытия, или уже при нанесении покрытия закрывается от покрытия способом маскирования. Однако это затрудняет изготовление оконного стекла.

Европейский патент EP 2639032 B1 раскрывает энергосберегающее покрытие с покровным слоем из нитрида кремния (Si_3N_4), который позволяет непосредственно наносить крепежный или уплотнительный элемент. Энергосберегающее покрытие содержит функциональный слой на основе, например, ниобия или серебра, типичных материалов для энергосберегающих покрытий, как известно, например, из патентных документов US 20110146172 A1, EP 1218307 B1, EP 2247549 A2, EP 877006 B1, EP 1047644 B1 и EP 1917222 B1. Эти энергосберегающие покрытия совместимы с покровным слоем из Si_3N_4 .

Но также известны энергосберегающие покрытия на основе прозрачных электропроводных оксидов (прозрачных проводящих оксидов, TCO), например, из патентного документа WO 2013/131667 A1. По сравнению с энергосберегающими покрытиями на основе ниобия, они имеют то преимущество, что они прозрачны, и поэтому могут быть применены на оконных стеклах с определенной степенью прозрачности. По сравнению с энергосберегающими покрытиями на основе серебра они имеют такое преимущество, что они устойчивы к коррозии, и поэтому могут быть размещены на поверхностях стекол, которые подвержены атмосферным воздействиям. Правда, энергосберегающие покрытия на TCO-основе несовместимы с предлагаемым в патентном документе EP 2639032 B1 покровным Si_3N_4 -слоем, так как вследствие разницы в показателях преломления с TCO-слоем это приводит к слишком слабому просветлению покрытия, так что применение на прозрачных стеклах возможно только с большими потерями в отношении качества оптических характеристик.

В основу настоящего изобретения положена задача создания усовершенствованного стекла с энергосберегающим покрытием на TCO-основе, причем крепежный или уплотнительный элемент может быть нанесен на энергосберегающее покрытие, а также способа его изготовления.

Задача настоящего изобретения решается соответственно изобретению посредством стекла с отражающим тепловое излучение покрытием согласно п.1 формулы изобретения.

Предпочтительные варианты осуществления следуют из зависимых пунктов формулы изобретения.

Соответствующее изобретение стекло предназначено для отделения внутреннего пространства от внешней окружающей среды. Для этого стекло предпочтительно используется в проеме, в частности, в оконном проеме. Та поверхность стекла и, соответственно, его подложки, которая предусмотрена для

того, чтобы в смонтированном состоянии быть обращенной к внутреннему пространству, в смысле изобретения будет называться поверхностью обращенной к внутреннему пространству стороны.

В частности, соответствующее изобретению стекло представляет собой оконное стекло. В одном предпочтительном варианте исполнения стекло представляет собой оконное стекло транспортного средства, в частности автомобиля, например оконное стекло легкового автомобиля, грузового автомобиля или поезда. Для таких стекол широко распространено применение полимерных крепежных или уплотнительных элементов. Например, стекло может представлять собой стекло крыши, ветровое стекло, боковое стекло или заднее стекло. В одном особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения стекло представляет собой стекло крыши, ветровое стекло или переднее боковое стекло, поскольку для этого применения требуются прозрачные покрытия, что обеспечивается согласно изобретению покрытием на ТСО-основе. Но изобретение в равной мере применимо в области строительства, так что соответствующее изобретению стекло также может быть пригодно для архитектурного остекления, например, в качестве многослойного стеклопакета.

Соответствующее изобретению стекло включает, по меньшей мере, подложку, отражающее тепловое излучение покрытие на поверхности обращенной к внутреннему пространству стороны подложки, и полимерный крепежный или уплотнительный элемент на отражающем тепловое излучение покрытии и, соответственно, над ним (поверх него). Согласно изобретению отражающее тепловое излучение покрытие находится между поверхностью обращенной к внутреннему пространству стороны подложки и крепежным или уплотнительным элементом. Соответственно этому крепежный или уплотнительный элемент находится на большем расстоянии от поверхности обращенной к внутреннему пространству стороны подложки, чем отражающее тепловое излучение покрытие. При этом в одном варианте осуществления изобретения крепежный или уплотнительный элемент может быть размещен непосредственно, то есть, в прямом плотном контакте с отражающим тепловое излучение покрытием, на отражающем тепловое излучение покрытии и, соответственно, над ним. В альтернативном варианте исполнения крепежный или уплотнительный элемент не размещается в прямом плотном контакте с отражающим тепловое излучение покрытием на отражающем тепловое излучение покрытии и, соответственно, поверх него, так что между отражающим тепловое излучение покрытием и крепежным или уплотнительным элементом находится дополнительная составная часть стекла, например непрозрачный нанесенный печатью маскирующий слой или грунтовочный слой.

Отражающее тепловое излучение покрытие на поверхности внутренней стороны также может называться энергосберегающим покрытием - летом оно уменьшает передачу теплового излучения от стекла во внутреннее пространство и зимой сокращает излучение тепла во внешнюю окружающую среду. Отражающее тепловое излучение покрытие имеет по меньшей мере один функциональный слой, содержащий прозрачный проводящий оксид (ТСО). Как правило, наряду с функциональным слоем, покрытие имеет один или множество диэлектрических слоев, которые служат в качестве просветляющего или барьерного слоя. Согласно изобретению самый верхний слой, на который нанесен крепежный или уплотнительный элемент, содержит диоксид кремния (SiO_2). В смысле изобретения самый верхний слой представляет собой тот слой пакета слоев, который находится дальше всего от подложки.

Авторы настоящего изобретения выяснили, что слой на основе SiO_2 , с одной стороны, совместим с энергосберегающим покрытием на ТСО-основе, так как он имеет подходящий показатель преломления и обеспечивает достаточное просветление. Таким образом, соответствующее изобретению покрытие не снижает прозрачность стекла вследствие явлений отражения. С другой стороны, слой на основе SiO_2 , когда он используется в качестве самого верхнего слоя в пакете слоев, обеспечивает возможность нанесения крепежного или уплотнительного элемента на покрытие. Прочность сцепления крепежного или уплотнительного элемента существенно не ухудшается соответствующим изобретению покрытием. Тем самым удаление покрытия в области крепежного или уплотнительного элемента является излишним. В частности, может быть улучшено непосредственное нанесение крепежного или уплотнительного элемента в прямом плотном контакте со слоем на основе SiO_2 . Это является большим преимуществом настоящего изобретения.

Соответствующее изобретению покрытие имеет дополнительное большое преимущество: оно пригодно для печати. Стекло вместе с покрытием может быть без проблем оснащено обычной для автомобилестроения непрозрачным нанесенным печатью маскирующим слоем. Такой нанесенный печатью маскирующий слой обычно выполнен из эмали, которая нанесена на стекло (например, способом трафаретной печати) и подвергнута обжигу. В одном предпочтительном варианте исполнения стекло оснащается таким непрозрачным нанесенным печатью маскирующим слоем, который размещается между отражающим тепловое излучение покрытием и крепежным или уплотнительным элементом. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что такой нанесенный печатью маскирующий слой может быть нанесен непосредственно на соответствующее изобретению покрытие с самым верхним слоем на основе SiO_2 . Другие покровные слои, например, такие как предложенный в патентном документе EP 2639032 B1 покровный Si_3N_4 -слой, при печати приводят к такой проблеме, как, например, образование пузырей или неудовлетворительное сцепление печатной краски. Крепежный или уплотнительный элемент сцепляется с нанесенным печатью маскирующим слоем без проблем.

Таким образом, изобретение позволяет изготавливать стекла без необходимости удаления участков покрытия для нанесения крепежного или уплотнительного элемента, будь то путем прямого нанесения крепежного или уплотнительного элемента на покрытие, или же нанесением нанесенного печатью маскирующего слоя на покрытие, на который опять же наносится крепежный или уплотнительный элемент.

Крепежный или уплотнительный элемент предпочтительно получается экструдированием. Он предпочтительно экструдируется непосредственно на стекло, но после экструзии может быть также отвержден и затем закреплен на стекле.

Сами по себе пригодные полимерные крепежные или уплотнительные элементы известны специалисту. В частности, предпочтительно экструдированный крепежный или уплотнительный элемент может представлять собой или включать

уплотнительную ленту. Уплотнительные ленты являются обычными особенно в автомобильной области. Они размещаются в краевой области стекла вдоль одного или многих боковых краев и выступают над боковым краем. Уплотнительные ленты перекрывают зазор между стеклом и кузовом автомобиля, благодаря чему снижается шум при движении. Но уплотнительные ленты могут быть предназначены также для других вариантов применения;

клеевой валик для крепления стекла. Клеевой валик представляет собой полосу клеювого материала, который наносится на поверхность стекла в краевой области, по существу, по всему периметру и позволяет приклеивать стекло в оконном проеме. Такие клеювые валики также являются обычными особенно в автомобильной области, но применимы также для других стекол;

клеювый материал для крепления прикрепляемых деталей на стекле. Прикрепляемые детали также являются обычными в автомобильной области, например зеркало заднего вида, датчики или камеры, рукоятки, герметизирующие элементы.

В одном предпочтительном варианте исполнения крепежный или уплотнительный элемент содержит полиуретан, полиолефин, полисульфид, полиэпоксид, каучук, такой как натуральный каучук, нитрилкаучук (NBR), бутадиен-стирольный каучук, бутадиен-акрилонитрильный каучук, этилен-пропилен-диеновый каучук, силиконовый каучук, такой как силиконовый RTV-каучук (отверждаемый при комнатной температуре), силиконовый HTV-каучук (отверждаемый при высокой температуре), отверждаемый пероксидами силиконовый каучук, или сшитый реакцией присоединения силиконовый каучук, полиакрилат, бутадиен-стирольный блок-сополимер (SBS), этилен-пропилен-диеновый каучук (EPDM) и/или термопластичный эластомер (TPE). Эти материалы особенно пригодны для уплотнительных лент или подобных неадгезивных вариантов применения.

В одном дополнительном варианте исполнения крепежный или уплотнительный элемент содержит отверждаемые нагреванием, влагой или УФ-излучением полимеры, в частности реакционноспособные в отношении влаги термоплавкие клеи, такие как полиуретановые форполимеры, сложные полиэфиры, полиолефины, полиамиды, или их смеси или сополимеры, или термоотверждаемые клеювые материалы, такие как полиуретаны, силиконы, полиакрилаты и полиэпоксиды (эпоксидные смолы), или их смеси. Эти материалы особенно пригодны для адгезивных вариантов применения, таких как клеювые валики или клеи для прикрепляемой детали.

В одном предпочтительном варианте исполнения под крепежным или уплотнительным элементом, т.е. между отражающим тепловое излучение покрытием и крепежным или уплотнительным элементом, наносится грунтовочный слой. Тем самым повышается прочность сцепления крепежного или уплотнительного элемента. Особенно хорошие результаты достигаются, когда грунтовочный слой содержит полиизоцианат, реакционноспособный силан, метакрилат и/или полиуретан.

Подложка предпочтительно содержит стекло, в частности калий-натриевое стекло, или состоит из него, которое является обычным для оконного стекла. Но подложка также может содержать стекло других сортов, таких как кварцевое стекло, боросиликатное стекло или алюмосиликатное стекло, или также синтетические материалы, в частности твердые прозрачные полимеры, предпочтительно поликарбонат (PC) или полиметилметакрилат (PMMA). Подложка может быть бесцветной и прозрачной, но также тонированной или окрашенной. Подложка может быть плоской (как обычно в области архитектуры, или в имеющем обширную площадь остеклении автобусов, поездов или тракторов), или также изогнутой по одному или многим пространственным направлениям (как это является обычным в автомобильной области, в частности, для легковых автомобилей).

Толщина подложки может варьировать в широких пределах, и тем самым быть приспособленной исключительно к требованиям конкретной ситуации. Преимущественно применяются стекла со стандартными толщинами от 1 до 10 мм, и предпочтительно от 1,4 до 6 мм. Величина стекла может варьировать в широких пределах и следует применению согласно изобретению. Например, подложка в автомобилестроении и в области архитектуры имеет обычные величины площади от 200 см² до 20 м².

В одном предпочтительном варианте исполнения подложка представляет собой часть многослойного стекла. Многослойное стекло включает наружную пластину и внутреннюю пластину, которые соединены друг с другом термопластичным промежуточным слоем. Наружной пластиной в смысле изобретения называется то стекло, которое предназначено для того, чтобы в смонтированном состоянии быть обращенным в сторону внешней окружающей среды. Внутренней пластиной в смысле изобретения называ-

ется то стекло, которое предназначено для того, чтобы в смонтированном состоянии быть обращенным к внутреннему пространству. Подложка представляет собой внутреннюю пластину многослойного стекла. Поэтому поверхность обращенной к внутреннему пространству стороны подложки также является поверхностью обращенной к внутреннему пространству стороны многослойного стекла. Наружная пластина предпочтительно состоит из стекла, в частности, калий-натриевого стекла, и имеет, например, толщину от 1 до 10 мм, предпочтительно от 1,4 до 6 мм. Термопластичный промежуточный слой обычно выполнен из термопластичной пленки, содержащей, в частности, поливинилбутираль (PVB), этиленвинилацетат (EVA) или полиуретан (PU). Типичные толщины промежуточного слоя составляют от 0,3 до 1,0 мм, например 0,76 мм. Многослойные стекла используются в основном в качестве автомобильных стекол, как правило, в качестве ветрового стекла или стекла крыши, но во все возрастающей степени также в качестве задних стекол или боковых стекол.

Подложка также может быть через распорный элемент соединена со вторым стеклом с образованием тепло- и звукоизолирующего стеклопакета, причем подложка по выбору может быть использована в качестве наружной пластины или внутренней пластины.

Функциональный слой имеет свойства, обеспечивающие отражение теплового излучения, в частности, инфракрасного излучения, и согласно изобретению содержит по меньшей мере один TCO. Преимуществом является высокая оптическая прозрачность и химическая устойчивость этих материалов. Функциональный слой предпочтительно содержит, по меньшей мере, оксид индия-олова (ITO), легированный фтором оксид олова ($\text{SnO}_2:\text{F}$) или легированный сурьмой оксид олова ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$), в особенности ITO. Тем самым достигаются особенно хорошие результаты в отношении излучательной способности и характеристик покрытия. Показатель преломления материала функционального слоя предпочтительно составляет от 1,7 до 2,5 (измеренный при длине волны 550 нм). Функциональный слой предпочтительно содержит по меньшей мере 90 вес.% TCO, особенно предпочтительно по меньшей мере 95 вес.%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 99 вес.%. Функциональный слой может состоять из TCO или также содержать легирующие добавки.

На излучательную способность соответствующего изобретению стекла может влиять толщина функционального слоя. Толщина функционального слоя предпочтительно составляет от 40 до 200 нм, в особенности предпочтительно от 70 до 150 нм и наиболее предпочтительно от 100 до 130 нм, например около 120 нм. В этом диапазоне функциональный слой, с одной стороны, является достаточно толстым, чтобы обеспечивать благоприятную излучательную способность, и, с другой стороны, достаточно тонким, чтобы без повреждения выдерживать механическое преобразование, такое как изгибание или закалка.

Но функциональный слой также может содержать другие прозрачные проводящие оксиды, например смешанный оксид индия-цинка (IZO), легированный галлием или легированный алюминием оксид цинка, легированный ниобием оксид титана, станнат кадмия или станнат цинка.

Самый верхний слой соответствующего изобретению покрытия содержит SiO_2 . Это обеспечивает то преимущество, что самый верхний слой благодаря своему показателю преломления действует в качестве антибликового слоя. Тем самым повышается прозрачность покрытой подложки, так что стекло также пригодно в качестве оконного стекла. В качестве антибликовых слоев для функциональных слоев на основе TCO в принципе принимаются во внимание также другие оксидные материалы, например оксид титана (TiO_2) или оксид цинка-олова (ZnSnO). Соответствующий изобретению выбор SiO_2 , помимо подходящего показателя преломления $n < 1,7$, также неожиданно обеспечивал соответствующие изобретению характеристики сцепления в отношении полимерного крепежного или уплотнительного элемента и непрозрачной декоративной окантовки.

Самый верхний слой предпочтительно содержит по меньшей мере 90 вес.% SiO_2 , в особенности предпочтительно по меньшей мере 92 вес.%. Функциональный слой может состоять из чистого SiO_2 , или также иметь легирующие добавки, в частности алюминий ($\text{SiO}_2:\text{Al}$), бор ($\text{SiO}_2:\text{B}$), олово ($\text{SiO}_2:\text{Sn}$), титан ($\text{SiO}_2:\text{Ti}$), цирконий ($\text{SiO}_2:\text{Zr}$) или гафний ($\text{SiO}_2:\text{Hf}$).

Самый верхний слой предпочтительно имеет толщину от 20 до 150 нм, в особенности предпочтительно от 40 до 100 нм. Это является особенно благоприятным в отношении антибликовых свойств и характеристик сцепления.

В одном предпочтительном варианте исполнения под функциональным слоем размещается адгезионный слой. Адгезионный слой обеспечивает долговременное стабильное сцепление осажденных поверх адгезионного слоя слоев с подложкой. Кроме того, адгезионный слой предотвращает накопление диффундирующих из подложки ионов в пограничной области функционального слоя, в частности ионов натрия, если подложка состоит из стекла. Такие ионы могут приводить к коррозии и к ухудшению сцепления функционального слоя. Поэтому адгезионный слой является особенно благоприятным в отношении стабильности функционального слоя.

Материал адгезионного слоя предпочтительно имеет показатель преломления в диапазоне показателя преломления подложки. Материал адгезионного слоя предпочтительно имеет меньший показатель преломления, чем материал функционального слоя. Адгезионный слой предпочтительно содержит по меньшей мере один оксид, в особенности предпочтительно TiO_2 , Al_2O_3 и/или ZnSnO_x , наиболее предпочтительно SiO_2 . Адгезионный слой предпочтительно имеет толщину от 10 до 150 нм, в особенности пред-

почтительно от 15 до 50 нм, например около 30 нм. Это является особенно благоприятным в отношении прочности сцепления соответствующего изобретению покрытия и предотвращения диффузии ионов из подложки в функциональный слой.

В одном предпочтительном варианте исполнения между функциональным слоем и самым верхним слоем размещается барьерный слой, который пригоден для предотвращения или сокращения неконтролируемого окисления функционального слоя во время процессов преобразования стекла (например, изгибания или термической обработки). Барьерный слой предпочтительно содержит нитрид кремния (Si_3N_4), нитрид циркония (Zr_3N_4) или нитрид алюминия (AlN), в особенности предпочтительно нитрид кремния (Si_3N_4). Толщина барьерного слоя предпочтительно составляет от 5 до 30 нм, в особенности предпочтительно от 10 до 20 нм. Тем самым достигаются особенно хорошие результаты. Барьерный слой может иметь легирующие добавки, например алюминий, цирконий, гафний, титан или бор.

Излучательная способность обращенной к внутреннему пространству стороны соответствующего изобретению стекла предпочтительно составляет величину, меньшую или равную 30%, в особенности предпочтительно меньшую или равную 25%. При этом излучательной способностью обращенной к внутреннему пространству стороны обозначается величина, которая указывает, как много теплового излучения стекло в смонтированном состоянии посылает во внутреннее пространство, например здания или транспортного средства, по сравнению с идеальным теплоизлучателем (черным телом). Под излучательной способностью в смысле изобретения подразумевается нормальный коэффициент излучения при температуре 283 К согласно стандарту EN 12898.

Кроме того, изобретение включает способ изготовления стекла с отражающим тепловое излучение покрытием и полимерным крепежным или уплотнительным элементом, в котором:

(а) отражающее тепловое излучение покрытие наносят на поверхность обращенной к внутреннему пространству стороны подложки, причем указанное покрытие имеет по меньшей мере один функциональный слой, содержащий прозрачный проводящий оксид (TCO), и самый верхний слой, содержащий диоксид кремния (SiO_2), и

(b) наносят на указанное покрытие полимерный крепежный или уплотнительный элемент. Отражающее тепловое излучение покрытие вместе с содержащим SiO_2 самым верхним слоем не убирается перед нанесением крепежного или уплотнительного элемента.

Нанесение покрытия в стадии (а) способа производится общеизвестным способом, предпочтительно путем стимулированного магнитным полем катодного распыления. Это является особенно благоприятным в отношении простого, быстрого, экономичного и равномерного нанесения покрытия. Катодное распыление выполняется в атмосфере защитного газа, например аргона, или, соответственно, в атмосфере реактивного газа, например, с добавлением кислорода или азота. Но отдельные слои могут быть нанесены также другим, известным специалисту способом, например напылением из паровой фазы или химическим осаждением из газовой фазы (химическое осаждение из паров, CVD), плазмохимическим осаждением из газовой фазы (PECVD) или жидкостным химическим способом.

Стекло после нанесения отражающего теплового излучения может быть подвергнуто термической обработке. При этом подложка с соответствующим изобретению покрытием нагревается до температуры по меньшей мере 200°C, в особенности предпочтительно по меньшей мере 300°C. Термической обработкой в особенности улучшается кристалличность функционального слоя. В результате этого явственно улучшаются пропускание видимого света и характеристики отражения в отношении теплового излучения. Термическая обработка также может быть проведена в рамках процесса изгибания, если стекло должно быть изогнуто. Типичные температуры при изгибании составляют от 500 до 700°C. Альтернативно термическая обработка может быть проведена также с помощью лазерного облучения.

В одном предпочтительном варианте исполнения между стадиями (а) и (b) способа на указанное покрытие наносится грунтовочный слой, благодаря чему может быть дополнительно улучшено сцепление крепежного или уплотнительного элемента. Грунтовочный слой наносится непосредственно на самый верхний слой на основе SiO_2 . Грунтовочный слой предпочтительно наносится на проклеиваемую поверхность в форме раствора с использованием фетра или губки. Температура предпочтительно составляет между 10 и 40°C. Относительная влажность воздуха предпочтительно составляет между 20 и 80%. Продолжительность испарения растворителя предпочтительно составляет от 30 с до 3 дней. Количество и площадь наносимого грунтовочного слоя определяется величиной прикрепляемого позже крепежного или уплотнительного элемента. Например, грунтовочный слой наносится на площадь от 2 до 100 cm^2 .

В одном предпочтительном варианте исполнения между стадиями (а) и (b) способа указанное покрытие обрабатывается очищающим раствором. Если должен применяться грунтовочный слой, очистка проводится перед нанесением грунтовочного слоя. Очищающий раствор предпочтительно содержит силан, поверхностно-активное вещество, спирт, кетон или их смесь.

В одном предпочтительном варианте исполнения покрытие - при необходимости перед нанесением грунтовочного слоя - подвергается обработке активирующей очисткой. При активирующей очистке поверхность не только очищается, но и химически активируется. Активирующая очистка может быть проведена как на отдельных стадиях очистки и активирования, так и на одной стадии. На стадии очистки удаляются налипшие загрязнения и возникшие при изготовлении отходы. На стадии активирования по-

верхность модифицируется поверхностно-активными веществами. Это может быть выполнено, например, введением реакционноспособных групп. Примерами реакционноспособных групп для стеклянной подложки являются силаны, в частности органические производные силана. Силаны, которые содержат пригодные уходящие группы, такие как спиртовые, могут образовывать химическую связь со свободными Si-O-группами на поверхности самого верхнего слоя. Примерами подобных силанов являются алкилтриметоксисиланы и алкилтриэтоксисиланы, например изооктилтриметоксисилан ($C_{11}H_{26}O_3Si$ /CAS № [номер по Chemical Abstracts] 34396-03-7), октилтриметоксисилан ($C_{11}H_{26}O_3Si$ /CAS № 3069-40-7), октадецилтриметоксисилан ($C_{21}H_{46}O_3Si$ /CAS № 3069-42-9), октадецилтриэтоксисилан ($C_{24}H_{52}O_3Si$ /CAS № 7399-00-0) и/или их смеси. Гидрофобность покрытой поверхности может быть отрегулирована и изменена введением гидрофобных или гидрофильных групп. Добавление силанов с длинной алкильной цепью, например октадецилтриметоксисилана ($C_{21}H_{46}O_3Si$ /CAS № 3069-42-9), создает гидрофобную поверхность. Гидрофильная поверхность получается добавлением полярных силанов, например 3-аминопропилтриметоксисилана ($C_6H_{17}NO_3Si$ /CAS № 13822-56-5) или N-(гидроксиэтил)-N-метил-аминопропилтриметоксисилана ($C_9H_{23}NO_4Si$ /CAS № 330457-46-0). Тем самым могут быть отрегулированы свойства поверхности покрытия в зависимости от применяемого впоследствии крепежного или уплотнительного элемента. В зависимости от используемого впоследствии крепежного или уплотнительного элемента также могут быть применены смеси гидрофильных и гидрофобных силанов.

Активирование предпочтительно производится в одной стадии нанесением раствора очищающего средства и модифицирующего поверхность вещества. Раствор после кратковременного воздействия может быть стерт фетром или губкой.

Покрытие может быть активировано и очищено плазмой. Это проводится перед нанесением грунтовочного слоя, если такое предусматривается. Под плазмой подразумевается частично ионизированный газ. На поверхности посредством ионизированного газа создаются фрагменты молекул, которые создают повышенную адгезионную способность поверхности в отношении применяемого крепежного или уплотнительного элемента.

Нанесение крепежного или уплотнительного элемента на покрытие предпочтительно производится прямым экструдированием. При этом над стеклом перемещается экструзионная фильера. Экструдированный материал с помощью экструзионной фильеры наносится непосредственно на стекло и там отверждается. Способы прямого нанесения экструдированием крепежного или уплотнительного элемента сами по себе являются известными специалисту.

Но в альтернативном варианте крепежный или уплотнительный элемент может быть сначала экструдирован и отвержден и затем нанесен на покрытие, например, с помощью клеевого материала или двухсторонней клейкой ленты.

Образование уплотнения или профильной ленты производится либо на молекулярном уровне, например путем живой полимеризации, цепной полимеризации, поликонденсации, полиприсоединения, или, при термопластичных эластомерах, нагреванием и последующим охлаждением. Для улучшения характеристик эластичности может следовать также сшивание полимера, например, повышением температуры, влагой воздуха, введением кислорода.

Если крепежный или уплотнительный элемент содержит реакционноспособный в отношении влаги термопластичный клей, то нанесение проводится предпочтительно при температурах от 80 до 200°C. Реакционноспособный в отношении влаги термопластичный клей может быть нанесен через соответствующее термостатированное сопло.

Термоотверждаемые клеи при комнатной температуре (25°C) содержат текучие органические и/или неорганические полимеры, а также их сополимеры и смеси. Если крепежный или уплотнительный элемент содержит термоотверждаемый клей, то для сшивания органических и/или неорганических полимеров требуются повышенные по сравнению с комнатной температуры в диапазоне от 50 до 300°C.

Продолжительность отверждения клеевого соединения зависит от используемого клеевого материала. Клеевое соединение уже после термической обработки имеет высокую прочность для обработки, так что соединяемые детали могут быть упакованы даже до достижения конечной прочности.

Кроме того, изобретение включает применение соответствующего изобретению стекла в качестве стекла транспортного средства или компонента автомобильного стекла, предпочтительно в качестве стекла крыши автомобиля или в качестве компонента стекла крыши автомобиля, в частности для легковых автомобилей (PKW). Но стекло может быть использовано как ветровое стекло, заднее стекло или боковое стекло.

Далее изобретение разъясняется более подробно с помощью чертежа и примеров выполнения. Чертеж представляет собой схематическое изображение и выполнен не в масштабе. Чертеж никоим образом не ограничивает изобретение.

Как показано

фиг. 1 представляет вид сверху поверхности обращенной к внутреннему пространству стороны в одном варианте исполнения соответствующего изобретению стекла с отражающим тепловое излучение покрытием;

фиг. 2 - вид в разрезе вдоль линии A-A' стекла согласно фиг. 1;

- фиг. 3 - увеличенное изображение фрагмента Z с фиг. 2;
 фиг. 4 - увеличенное изображение фрагмента Z в дополнительном варианте исполнения соответствующего изобретению стекла;
 фиг. 5 - поперечное сечение подложки в одном варианте исполнения соответствующего изобретению отражающего тепловое излучение покрытия;
 фиг. 6 - подробную технологическую блок-схему соответствующего изобретению способа в двух вариантах исполнения; и
 фиг. 7 - график коэффициентов отражения покрытых стекол с различными функциональными слоями и различными самыми верхними слоями.

Каждая из фиг. 1-3 показывает подробности соответствующего изобретению стекла. Стекло представляет собой стекло крыши автомобиля и выполнено в виде наслоенного стекла (многослойного стекла). Оно состоит из соответствующей изобретению подложки 1, которая действует как внутренняя пластина, и наружной пластины 7, которые соединены друг с другом термопластичным промежуточным слоем 8. Наружная пластина 7 и подложка 1 состоят из калий-натриевого стекла и имеют толщину в каждом случае 2,1 мм. Термопластичный промежуточный слой 8 выполнен из ПВХ-пленки толщиной 0,76 мм. Стекло крыши, как это обычно в автомобильной (Kfz) области, имеет кривизну.

Обращенная в противоположную от наружной пластины 7 сторону поверхность подложки 1 представляет собой поверхность i обращенной к внутреннему пространству стороны подложки 1 и стекла крыши. Она предусмотрена для того, чтобы в собранном состоянии быть обращенной к внутреннему пространству транспортного средства. Поверхность i обращенной к внутреннему пространству стороны на всей площади снабжена отражающим тепловое излучение покрытием 2. Покрытие 2 содержит функциональный слой на основе оксида индия-олова (ITO) и имеет в качестве самого верхнего слоя слой на основе SiO₂. В результате размещения на поверхности i обращенной к внутреннему пространству стороны покрытие 2 действует как так называемое энергосберегающее (Low-E) покрытие.

Соответствующий изобретению самый верхний слой позволяет непосредственно наносить полимерный крепежный или уплотнительный элемент 3. Поэтому удаление покрытия 2 в области крепежного или уплотнительного элемента 3 перед его нанесением может быть благоприятным образом исключено. В примерном варианте исполнения поверхность i с покрытием 2 предварительно обрабатывается грунтовочным материалом 4, и на нем формируется крепежный или уплотнительный элемент 3 в виде экструдированной на него уплотнительной ленты. Уплотнительная лента отверждается непосредственно на поверхности стекла и, не считая грунтовочного слоя, нанесена на стекло без какого-нибудь дополнительного клеевого слоя. Уплотнительная лента выступает за боковой край стекла и после встраивания в кузов автомобиля закрывает зазор между стеклом и кузовом, в результате чего может быть уменьшен, в частности, шум при движении.

Фиг. 4 показывает подробный вид соответствующего изобретению стекла в альтернативном варианте исполнения. Крепежный или уплотнительный элемент 3 при этом не нанесен непосредственно на покрытие 2. Вместо этого на покрытие 2 нанесен непрозрачный нанесенный печатью слой 5 из черной эмали, как это является обычным в краевой области автомобильных стекол. Крепежный или уплотнительный элемент 3, в свою очередь, нанесен на нанесенный печатью слой 5 через грунтовочный слой. Здесь преимущество также состоит в самом верхнем слое на основе SiO₂, который позволяет наносить печать на покрытие 2.

Фиг. 5 показывает пример исполнения подложки 1 с соответствующим изобретению отражающим тепловое излучение покрытием 2. Покрытие 2 представляет собой пакет тонких слоев, состоящий, начиная от подложки 1, из адгезионного слоя 2c, функционального слоя 2a, барьерного слоя 2d и самого верхнего слоя 2b. Последовательность слоев из примерных материалов и толщины слоев приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условное обозначение	Материал	Толщина
2b	2	SiO ₂ :Al
2d		Si ₃ N ₄ :Al
2a		ITO
2c		SiO ₂ :Al
1	Стекло	2,1 мм

Адгезионный слой 2c состоит из SiO₂, который легирован алюминием. Он улучшает сцепление нанесенных выше него слоев с подложкой 1. Функциональный слой 2a состоит из ITO и имеет характеристики отражения в отношении теплового излучения. Барьерный слой 2d состоит из Si₃N₄, который легирован алюминием. Он предотвращает коррозию функционального слоя 2a во время термической обработки покрытого стекла, которая, например, имеет место при изгибании или ламинировании стекла. Самый верхний слой 2b опять же состоит из SiO₂, который легирован алюминием. Самый верхний слой 2b, с одной стороны, действует как антибликовый слой, который повышает прозрачность покрытого стекла.

С другой стороны, он позволяет непосредственно наносить полимерный крепежный или уплотнительный элемент 3 или непрозрачный нанесенный печатью слой 5.

Фиг. 6 показывает в качестве примера два варианта исполнения соответствующего изобретению способа.

Фиг. 7 показывает результаты моделирования коэффициентов RLC отражения отражающих тепловое излучение покрытий 2 в зависимости от функционального слоя 2a и самого верхнего слоя 2b. Моделирования сравнивают просветляющее действие самых верхних слоев 2b из Si_3N_4 и SiO_2 . Функциональные слои 2a на основе серебра могут эффективно обеспечивать просветление посредством самых верхних слоев 2b на основе Si_3N_4 до толщины около 50 нм (фиг. 7c). Из прототипа известно, что самый верхний слой на основе Si_3N_4 позволяет непосредственно наносить полимерные крепежные или уплотнительные элементы 3. Но из результатов моделирования следует, что такой самый верхний слой 2b на основе Si_3N_4 в соединении с функциональными слоями 2a на основе TCO не приводит к эффективному просветлению - для этого пригодны соответствующие изобретению самые верхние слои 2b на основе SiO_2 (фиг. 7a, b).

Пример 1. Адгезионные свойства.

Были изготовлены соответствующие изобретению стекла и сравнительные стекла с отражающим тепловое излучение покрытием 2 с функциональным слоем 2a из ITO и нанесенной на них полимерной уплотнительной лентой в качестве уплотнительного элемента 3. Покрытие 2 на соответствующих изобретению стеклах отличалось от покрытия 2 на сравнительных стеклах только материалом самого верхнего слоя 2b: согласно изобретению здесь применялся SiO_2 , на сравнительных стеклах TiO_2 . Стекла с уплотнительным элементом 3 были искусственно состарены обработкой при воздействии температуры, влажности и соли. Затем было испытано сцепление уплотнительного элемента 3 с помощью ручного испытания на вытягивание: уплотнительный элемент 3 был прорезан до подложки 1 и затем вытянут вдоль направления его протяженности. Затем вид отрыва был визуально оценен согласно стандарту DIN EN ISO 10365. Приемлем когезионный отрыв (разрушение внутри уплотнительного элемента 3), тогда как адгезионный отрыв (отслаивание всего уплотнительного элемента 3 от покрытия 2) является неприемлемым.

Результаты приведены в табл. 2. Можно ясно понять, что соответствующий изобретению самый верхний слой 2b во всех случаях приводит к хорошим характеристикам адгезии, тогда как для сравнительных стекол это было таким только в четверти случаев.

Таблица 2

Самый верхний слой 2b	Когезионный отрыв (приемлемый)	Адгезионный отрыв (неприемлемый)
SiO_2	100%	0%
TiO_2	25%	75%

Таким образом, не все пригодные в качестве антибликовых слоев самые верхние слои 2b подходят для непосредственного нанесения полимерного уплотнительного элемента 3. Это возможно посредством соответствующего изобретению выбора самого верхнего слоя 2b на основе SiO_2 . Этот результат был неожиданным и удивительным для специалиста.

Пример 2. Пригодность к печати.

Были изготовлены соответствующие изобретению стекла и сравнительные стекла с отражающим тепловое излучение покрытием 2 с функциональным слоем 2a из ITO и нанесенной на них черной эмалью в качестве непрозрачного нанесенного печатью маскировочного слоя 5. Покрытие 2 на соответствующих изобретению стеклах отличалось от покрытия 2 на сравнительных стеклах только материалом самого верхнего слоя 2b: согласно изобретению здесь применялся SiO_2 , на сравнительных стеклах - Si_3N_4 .

Эмаль была нанесена на покрытые стекла при различных температурах. Затем маскирующий нанесенный печатью слой 5 был визуально оценен (поверхность и область вдоль края отрыва). Наблюдения обобщены в табл. 3.

Таблица 3

Самый верхний слой 2b	T=615°C	T=650°C	T=700°C
SiO ₂	Хороший результат	Хороший результат	Хороший результат
Si ₃ N ₄	Очень высокая пористость и крупнозернистость, очень плохое спекание	Высокая пористость и крупнозернистость, плохое спекание	Образование больших пузырей, отслоение эмали

Результаты показывают, что с непрозрачным маскировочным нанесенным печатью слоем 5 совместим соответствующий изобретению самый верхний слой 2b из SiO₂, но не совместим известный самый верхний слой из Si₃N₄. Этот результат был неожиданным и удивительным для специалиста.

Список условных обозначений.

- 1 - Подложка;
- 2 - отражающее тепловое излучение покрытие;
- 2a - функциональный слой покрытия 2;
- 2b - самый верхний слой покрытия 2;
- 2c - адгезионный слой покрытия 2;
- 2d - барьерный слой покрытия 2;
- 3 - крепежный или уплотнительный элемент;
- 4 - грунтовочный слой;
- 5 - непрозрачный маскировочный нанесенный печатью слой;
- 7 - наружная пластина;
- 8 - термопластичный промежуточный слой;
- i - поверхность обращенной к внутреннему пространству стороны;
- A-A' - линия разреза;
- Z - увеличенный фрагмент.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Стекло для отделения внутреннего пространства от внешней окружающей среды, по меньшей мере, включающее подложку (1), отражающее тепловое излучение покрытие (2) на поверхности (i) подложки (1), обращенной к внутреннему пространству, которое имеет по меньшей мере один функциональный слой (2a), содержащий прозрачный проводящий оксид (TCO), и самый верхний слой (2b) которого содержит диоксид кремния (SiO₂), и полимерный крепежный или уплотнительный элемент (3) на отражающем тепловое излучение покрытии (2).
2. Стекло по п.1, причем крепежный или уплотнительный элемент (3) размещен в непосредственном контакте с отражающим тепловое излучение покрытием (2).
3. Стекло по п.1, причем между отражающим тепловое излучение покрытием (2) и крепежным или уплотнительным элементом (3) размещен непрозрачный маскирующий нанесенный печатью слой (5).
4. Стекло по одному из пп.1-3, причем полимерный крепежный или уплотнительный элемент (3) включает уплотнительную ленту, клеевую полоску для крепления стекла или клеевой материал для крепления прикрепляемых деталей на стекло.
5. Стекло по одному из пп.1-4, причем крепежный или уплотнительный элемент (3) содержит полиуретан, полиолефин, полисульфид, полиэпоксид, каучук, такой как натуральный каучук, нитрилкаучук (NBR), бутадиен-стирольный каучук, бутадиен-акрилонитрильный каучук, этилен-пропилен-диеновый каучук, силиконовый каучук, такой как силиконовый RTV-каучук (отверждаемый при комнатной температуре), силиконовый HTV-каучук (отверждаемый при высокой температуре), отверждаемый пероксидами силиконовый каучук или сшитый реакцией присоединения силиконовый каучук, полиакрилат, бутадиен-стирольный блок-сополимер (SBS), этилен-пропилен-диеновый каучук (EPDM) и/или термопластичный эластомер (TPE).
6. Стекло по одному из пп.1-4, причем крепежный или уплотнительный элемент (3) содержит отверждаемые нагреванием, влагой или УФ-излучением полимеры, в частности реакционноспособные в

отношении влаги термоплавкие клеи, такие как полиуретановые форполимеры, сложные полиэфиры, полиолефины, полиамиды или их смеси или сополимеры, или термоотверждаемые клеевые материалы, такие как полиуретаны, силиконы, полиакрилаты и полиэпоксиды (эпоксидные смолы) или их смеси.

7. Стекло по одному из пп.1-6, причем подложка (1) содержит стекло, предпочтительно калий-натриевое стекло.

8. Стекло по одному из пп.1-7, причем между отражающим тепловое излучение покрытием (2) и крепежным или уплотнительным элементом (3) нанесен грунтовочный слой (4).

9. Стекло по п.8, причем грунтовочный слой (4) содержит полиизоцианат, реакционноспособный силан, метакрилат и/или полиуретан.

10. Стекло по одному из пп.1-9, причем функциональный слой (2a) содержит, по меньшей мере, легированный фтором оксид олова, легированный сурьмой оксид олова и/или оксид индия-олова и предпочтительно имеет толщину от 40 до 200 нм, в особенности предпочтительно от 70 до 150 нм.

11. Стекло по одному из пп.1-10, причем самый верхний слой (2b) имеет толщину от 20 до 150 нм, предпочтительно от 40 до 100 нм.

12. Стекло по одному из пп.1-11, причем стекло выполнено в форме стекла транспортного средства или компонента стекла транспортного средства, в частности стекла крыши автомобиля.

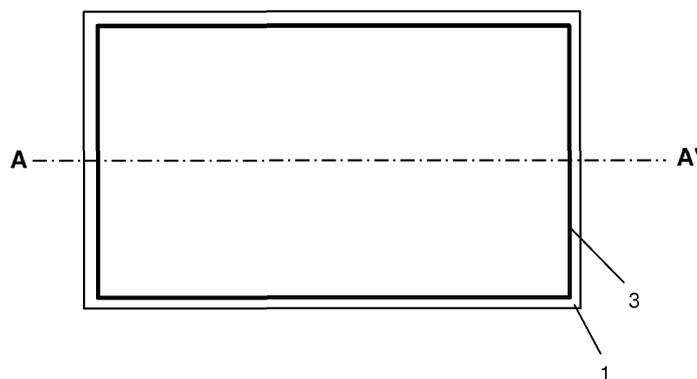
13. Способ изготовления стекла с отражающим тепловое излучение покрытием и полимерным крепежным или уплотнительным элементом, в котором:

(a) отражающее тепловое излучение покрытие (2) наносят на поверхность (i) подложки (1), обращенную к внутреннему пространству, причем указанное покрытие (2) имеет по меньшей мере один функциональный слой (2a), содержащий прозрачный проводящий оксид (TCO), и самый верхний слой (2b), содержащий диоксид кремния (SiO_2), и

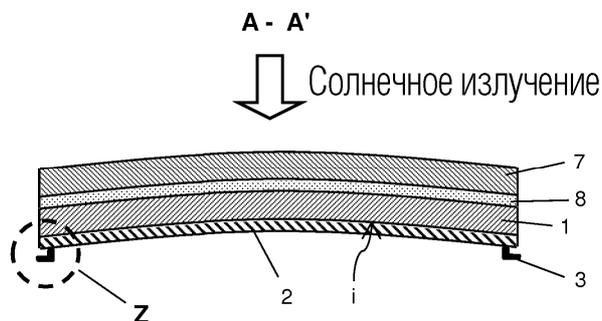
(b) полимерный крепежный или уплотнительный элемент (3) наносят на указанное покрытие (2).

14. Способ по п.13, причем между стадиями (a) и (b) способа на указанное покрытие (2) наносится грунтовочный слой (4).

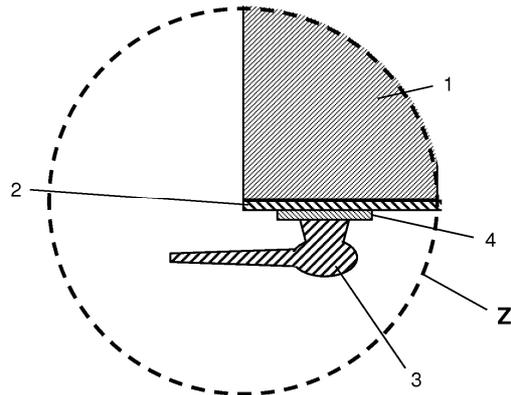
15. Способ по п.13 или 14, причем указанное покрытие (2) между стадиями (a) и (b) способа обрабатывается очищающим раствором, который предпочтительно содержит силан, поверхностно-активное вещество, спирт, кетон или их смесь.



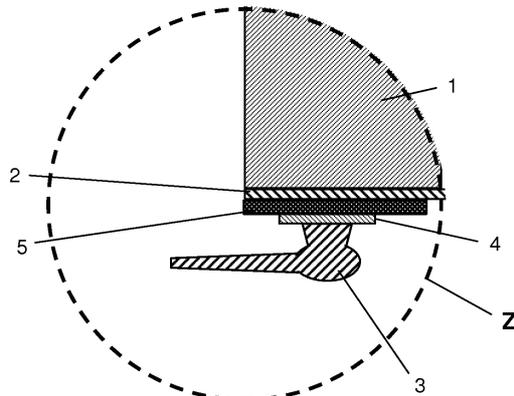
Фиг. 1



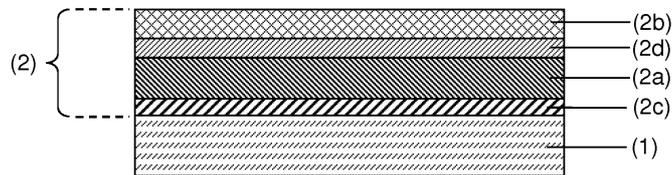
Фиг. 2



Фиг. 3



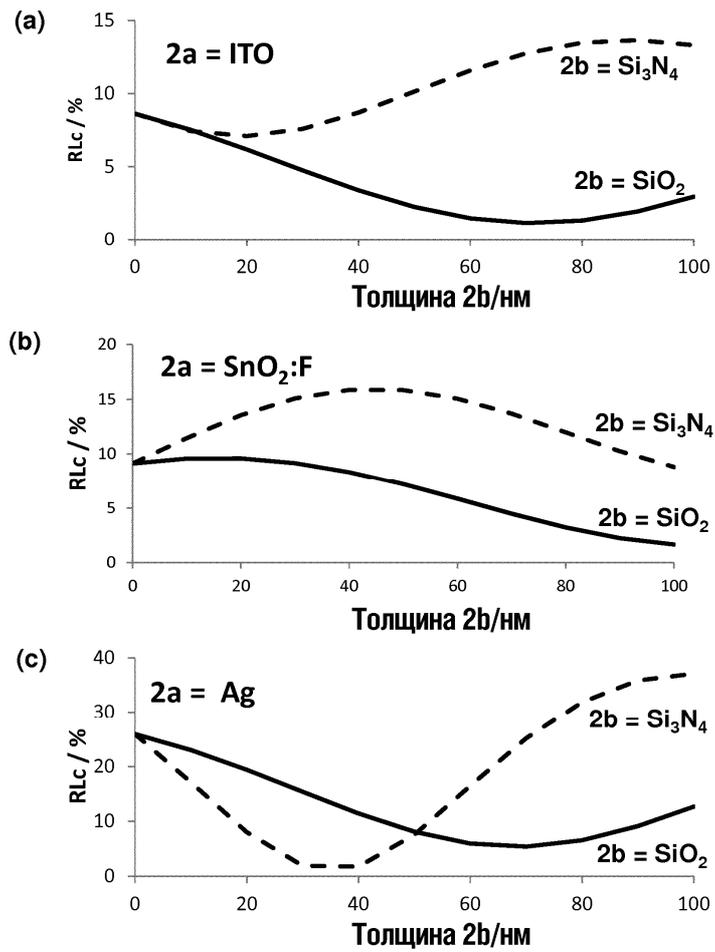
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

