

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202291840 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.09.12

(22) Дата подачи заявки
2020.12.16

(51) Int. Cl. C03C 8/02 (2006.01)
C03C 8/14 (2006.01)
C03C 17/04 (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01)

(54) ЭМАЛИРОВАННОЕ ОСТЕКЛЕНИЕ

(31) 19218853.0; 20167684.8

(32) 2019.12.20; 2020.04.02

(33) EP

(86) PCT/EP2020/086586

(87) WO 2021/122856 2021.06.24

(71) Заявитель:
АГК ГЛАСС ЮРОП (BE)

(72) Изобретатель:

Жиллар Квентин, Оуанаим Лаура
Оуидаде, Лукка Нерио (BE)

(74) Представитель:

Квашнин В.П. (RU)

(57) Изобретение относится к способу предоставления эмалированного остекления, содержащего лист стекла, эмалевого покрытия на, по меньшей мере, части первой поверхности листа стекла, многослойного покрытия на, по меньшей мере, части первой поверхности листа стекла и, по меньшей мере, частично, поверх эмалевого покрытия, который характеризуется тем, что эмалевое покрытие либо не содержит $Bi_4Si_3O_{12}$, либо, если оно содержит $Bi_4Si_3O_{12}$, эмалевое покрытие проявляет коэффициент кристалличности менее 5, причем коэффициент кристалличности представляет собой соотношение $Bi_4Si_3O_{12}/Cr_2CuO_4$, измеренное с помощью XRD; к способу предоставления упомянутого остекления и применениям упомянутого остекления.

A1

202291840

202291840

A1

ЭМАЛИРОВАННОЕ ОСТЕКЛЕНИЕ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

- [1] Настоящее изобретение относится к способу предоставления эмалированного остекления, к указанному эмалированному остеклению и применениям указанного остекления.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

- [2] Обычные составы эмалевых покрытий можно наносить на стеклянные подложки, на остекление для автомобильных или архитектурных применений, с образованием декоративных слоев, проводящих слоев или маскирующих слоев.
- [3] В архитектурных применениях составы эмалевых покрытий могут использоваться в декоративных целях, как, например, в качестве красок, или в целях маскировки, как, например, в качестве дверей холодильников.
- [4] В автомобильных окнах, таких как ветровые стекла, боковые окна и задние окна, и в дверях холодильников или печей, эти эмали служат главным образом для обеспечения непрозрачной периферийной полосы темного цвета. Эта полоса может служить для обеспечения целостности клея, лежащего под остеклением, при его установке в отверстии корпуса с помощью скрепления с образованием экрана от солнечного излучения, в том числе ультрафиолетового излучения.
- [5] Кроме того, в автомобильных стеклах эмалевые покрытия могут также служить для маскировки электрических и других соединительных компонентов, расположенных на периферии внутренней стороны остекления и, таким образом, улучшающих внешний вид транспортного средства.
- [6] Обычные ветровые стекла могут быть снабжены многослойным покрывающим пакетом, находящимся на по меньшей мере одной поверхности элемента слоистого остекления. Когда многослойное покрытие содержит по меньшей мере один слой электрически проводящего материала, между эмалевым покрытием и многослойным покрытием может иметь место некоторая несовместимость, которая приводит к ухудшению свойств многослойного покрытия и/или эмалевого покрытия. При изменении качества многослойного покрытия может изменяться его удельное поверхностное сопротивление. В случае нагреваемых ветровых стекол или других нагреваемых стекол для транспортных средств, то есть когда проводящее покрытие предусмотрено для активного использования, изменение удельного поверхностного сопротивления может подразумевать изменение

функциональной возможности нагрева, такое как образование участков перегрева, неравномерного нагрева, что является недопустимым. При изменении качества многослойного покрытия может изменяться его цвет наряду с противоотражающими свойствами. Изменение цвета или противоотражающих свойств, когда проводящее покрытие предусмотрено для пассивного применения или активного применения, также является недопустимым в том, что касается качества удобства и солнцезащитной эффективности.

- [7] Помимо проблем с совместимостью, проблема также возникает при диффузии элементов эмалевого покрытия из эмалевого покрытия в многослойное покрытие и повреждении указанного многослойного покрытия. Такое повреждение может наблюдаться в отношении цвета и/или удельного поверхностного сопротивления, которые делают конечный продукт неподходящим для его конечного применения.
- [8] Другие повреждения могут наблюдаться при росте неорганических кристаллов в эмалевом покрытии и за его пределами и, таким образом, повреждении многослойного покрытия, находящегося в контакте с эмалевым покрытием.
- [9] В предыдущей работе делалась попытка преодоления проблемы совместимости эмалевого покрытия, осажденного на поверхность и находящегося в контакте с многослойным пакетом, предусмотренным для защиты от солнца (EP2488462), путем предоставления защитного верхнего слоя на основе оксида титана, оксида ниобия, оксида тантала или их смесей, при этом оксид титана комбинировали с по меньшей мере одним оксидом металла из группы, которая состоит из Ta, Nb, Al, Zr, Hf, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Si, Cr.
- [10] В документе US5414240 содержатся сведения об электрически нагреваемом слоистом остеклении с конфигурацией скрытых токопроводящих шин. Электрически проводящее покрытие наносится на остекление для соединения токопроводящих шин. Это покрытие покрывает внутреннюю поверхность остекления, токопроводящие шины и промежуточную часть границы из керамического материала так, что электрический ток, текущий между токопроводящими шинами, вынужден течь через ту часть покрытия, которая покрывает промежуточную часть границы. Любое увеличение измеренного поверхностного сопротивления покрытия на промежуточной части по сравнению с поверхностным сопротивлением покрытия на поверхности остекления поддерживается на уровне, меньшем или равном приблизительно 50 % поверхностного сопротивления покрытия, измеренного на поверхности остекления.

В одном частном варианте осуществления настоящего изобретения материал границы представляет собой эмаль, которую нагревают и скрепляют с поверхностью остекления в условиях нагревания и выдержки при определенной температуре в течение определенного времени, для того чтобы не оказывать неблагоприятное воздействие на оптические свойства остекления и в то же время обеспечить гладкость поверхность, которая будет поддерживать любое увеличение поверхностного сопротивления покрытия на материале рамки в допустимых пределах. Эмаль также препятствует обесцвечиванию в результате окрашивания серебром в токопроводящих шинах.

[11] Документ US10455645 относится к слоистой стеклянной панели для автомобилей, которая состоит из двух листов стекла, соединенных посредством промежуточного листа, при этом стеклянная панель содержит систему нагреваемых слоев, которые нанесены на один из листов и на кромку того же листа, по существу непрозрачной маскирующей полосы, находящейся в контакте с листом стекла, причем система нагреваемых проводящих слоев по меньшей мере частично покрывает маскирующую полосу. Стеклянная панель дополнительно содержит токопроводящие шины источника питания, которые находятся в контакте с системой слоев в части, покрывающей маскирующую полосу, и отличается тем, что маскирующая полоса характеризуется шероховатостью не более 0,5 мкм и предпочтительно не более 0,1 мкм.

[12] Однако по-прежнему существует потребность в эмалированном остеклении, причем это эмалированное остекление остается совместимым с многослойным покрытием в отношении эстетических свойств и/или рабочих свойств электропроводности.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[13] В настоящем изобретении предоставляется способ предоставления эмалированного остекления, включающий последовательно по меньшей мере этапы

- 1) предоставления листа стекла,
- 2) осаждения состава эмалевого покрытия, содержащего по меньшей мере оксид висмута, оксид кремния и Cr_2CuO_4 , на по меньшей мере часть листа стекла,
- 3) обжига эмалевого покрытия на остеклении при температуре от 500 °С до 680 °С с образованием обожженного эмалевого покрытия на листе стекла,

- 4) осаждения многослойного покрытия на остекление и на по меньшей мере часть обожженного эмалевого покрытия на остеклении с образованием листа стекла с покрытием,
- 5) термической обработки листа стекла с покрытием при температуре от 550 °С до 700 °С с образованием эмалированного остекления, содержащего эмалевое покрытие и многослойное покрытие, характеризующийся тем, что эмалевое покрытие или не содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, или, если оно содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, эмалевое покрытие проявляет коэффициент кристалличности менее 5, измеренный с помощью XRD (x-ray diffraction, рентгеновская порошковая дифрактометрия), при этом коэффициент кристалличности представляет собой отношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12} / \text{Cr}_2\text{CuO}_4$.
- [14] Также предоставляется эмалированное остекление, содержащее по меньшей мере лист стекла, многослойное покрытие и эмалевое покрытие, в котором при наличии $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, эмалевое покрытие проявляет коэффициент кристалличности менее 5, при этом коэффициент кристалличности представляет собой отношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12} / \text{Cr}_2\text{CuO}_4$, измеренное с помощью XRD, и слоистое остекление содержит по меньшей мере одно настоящее эмалированное остекление.
- [15] Последним предоставляется применение настоящего слоистого остекления в качестве нагреваемого остекления для транспортного средства, или нагреваемого окна.
- [16] В объеме настоящего изобретения термины «ниже», «внизу», «под» указывают относительное положение слоя относительно следующего слоя в пределах последовательности слоев, начиная от подложки. В объеме настоящего изобретения термины «над», «выше», «сверху», «на» указывают относительное положение слоя относительно следующего слоя в пределах последовательности слоев, начиная от подложки.
- [17] В объеме настоящего изобретения относительные положения слоев в многослойном покрытии необязательно предполагают непосредственный контакт. То есть между первым и вторым слоями может быть предусмотрен некоторый промежуточный слой. В некоторых случаях слой может фактически состоять из нескольких отдельных слоев (или вспомогательных слоев).
- [18] В некоторых случаях относительное положение может предполагать непосредственный контакт, и это будет указано.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[19] В настоящем изобретении предоставляется способ предоставления эмалированного остекления, включающий последовательно по меньшей мере этапы

- 1) предоставления листа стекла,
- 2) осаждения состава эмалевого покрытия, содержащего по меньшей мере оксид висмута, оксид кремния и Cr_2CuO_4 , на по меньшей мере часть листа стекла,
- 3) обжига эмалевого покрытия на остеклении при температуре от 500°C до 680°C с образованием обожженного эмалевого покрытия на листе стекла,
- 4) осаждения многослойного покрытия на остекление и на по меньшей мере часть обожженного эмалевого покрытия на остеклении с образованием листа стекла с покрытием,
- 5) термической обработки листа стекла с покрытием при температуре от 550°C до 700°C с образованием эмалированного остекления, содержащего эмалевое покрытие и многослойное покрытие,

характеризующийся тем, что эмалевое покрытие или не содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$,

или,

если оно содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, эмалевое покрытие проявляет коэффициент кристалличности менее 5, измеренный с помощью XRD, при этом коэффициент кристалличности представляет собой отношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$.

[20] Лист стекла, пригодный в объеме настоящего изобретения, может представлять собой любую подходящую стеклянную подложку, полезную в области транспортных применений. Транспортные применения включают применения в автомобилях, а также различных других транспортных средствах, таких как суда, поезда, самолеты, космические корабли и космические станции.

[21] Стекло может представлять собой стекло натриево-кальциево-силикатного, алюмосиликатного или боросиликатного типа и т.п. Обычно стекло представляет собой флоат-стекло, имеющее толщину от 1 мм до 8 мм. Состав стекла не является критическим для цели настоящего изобретения при условии, что указанное стекло является подходящим для окон транспортных средств. Стекло может представлять собой прозрачное стекло, сверхпрозрачное стекло или цветное стекло, содержащее один или несколько компонентов/красителей в надлежащем количестве в зависимости от желаемого эффекта.

[22] Лист стекла может быть ровным или полностью или частично изогнутым для надлежащего соответствия конкретной конструкции опоры стекла, в соответствии

с формой, необходимой для транспортного средства или здания. Лист стекла может быть закаленным.

- [23] Обычные эмалевые составы содержат стеклянный припой, пигменты и другие добавки к среде. Добавки содержат активаторы склеивания, кристаллические затравочные материалы, восстановители, проводящие металлы (например, частицы серебра), модификаторы реологических свойств, средства для повышения текучести, активаторы склеивания, стабилизаторы и т.д.
- [24] Стеклянный припой может содержать оксиды кремния, ниобия, натрия, бора, цинка, висмута, титана, молибдена, циркония, иттрия, алюминия, лития, калия в переменных количествах, зависящих от искомым качеств эмали.
- [25] Различные оксиды могут обеспечивать различные функции для эмалевого покрытия, такие как, среди прочего, образование сеток, компонент расплава, химическая стойкость, модификаторы температуры плавления, модификаторы температуры обжига, средства повышения химической стойкости, средства блокировки миграции, средства подавления блеска, средства придания водонепроницаемости. Обычно оксиды будут использоваться в конкретных и известных количествах для обеспечения ожидаемых свойств, как будет известно специалистам в данной области.
- [26] Примеры кристаллических затравочных материалов, составляющих основу стеклянного припоя, включают бораты цинка, силикаты цинка, титанаты цинка, силикаты висмута, силикаты алюминия и их смеси. Таким образом, стеклянные припои могут являться основанными на цинке, основанными на висмуте, не содержащими висмут или иными.
- [27] Стеклянный припой может быть образован путем смешивания и расплавления материалов при температуре от 950 °C до 1350 °C в течение 30–60 минут с образованием расплавленного стекла заданного состава. Затем расплавленное стекло может впоследствии охлаждаться с помощью любого подходящего технического решения с образованием припоя, который может затем размалываться до мелких частиц размером от 1 мкм до 8 мкм.
- [28] Пигменты включают оксиды металлов, такие как оксиды хрома, кобальта, меди, никеля, марганца и железа. Пигменты дополнительно включают неорганические пигменты, такие как, среди прочего, оливин, придерит, борат, пирохлор, сфен, гематит.

- [29] Существующие в настоящее время эмалевые составы на основе висмута могут содержать от 10 вес. % до 55 вес. % оксида висмута, от 0,5 вес. % до 30 вес. % оксида кремния, от 0,01 вес. % до 25 вес. % оксида хрома, от 0,1 вес. % до 25 вес. % оксида меди, от 0,1 вес. % до 15 вес. % оксида железа, от 0,01 вес. % до 3 вес. % оксида марганца и микроэлементы, такие как, среди прочего, оксид натрия, оксид кальция, оксид олова, оксид циркония, оксид лития, оксид магния, оксид титана, фтор, оксид калия, оксид цинка, оксид бария, оксид церия, оксид никеля, оксид фосфора, оксид молибдена до суммарного содержания неорганических веществ 100 %.
- [30] $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, или силикат висмута, или эвлитит, известный как кристалл, может присутствовать в качестве затравочного материала в т.н. противопригарной эмали в количестве в диапазоне 0,5–60,0 вес. %, изначально имеющимся в эмалевом составе. Такие кристаллы разрывают адгезионные связи, и, таким образом, эмалевое покрытие не остается клейким на деталях машины и на других листах стекла или устройствах во время обработки.
- [31] В объеме настоящего изобретения эмалевое покрытие изначально не предназначено в качестве противопригарного, и поэтому $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ изначально присутствует в составе эмалевого покрытия в количествах не более 5 вес. %, альтернативно в количествах не более 1 вес. %. В некоторых случаях $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ может отсутствовать в изначальном эмалевом составе.
- [32] Однако изначально присутствующие частицы оксида висмута (Bi_2O_3) и оксида кремния (SiO_2) могут обеспечивать различные формы силикатов висмута или силикатов оксида висмута, таких как $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (силикат висмута), Bi_2SiO_5 (силикат висмута) или $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{12}$ (силикат оксида висмута), в условиях обжига и термической обработки. Эти кристаллы могут появляться в ходе способа, хотя они необязательно изначально присутствуют в эмалевом составе/припое. В таких случаях такие кристаллы не обеспечивают какую-либо определенную функцию, и присутствуют вследствие самопроизвольного образования из элементов состава припоя, и образуются в ходе этапов процедуры, которые включают нагрев. Альтернативные формы оксида висмута и оксида силиката висмута не учитываются в коэффициенте кристалличности согласно настоящему изобретению, где учитывается только $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

- [33] Варьирование образования оксидов силикатов можно обеспечить за счет наличия в составе и/или намеренного добавления в состав специального ингибитора кристаллизации.
- [34] В объеме настоящего изобретения определенные выше выбранные температуры способа совместно обеспечивают возможность ограничения образования $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ из изначально присутствующих частиц Bi_2O_3 и SiO_2 . Предпочтительно, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ вообще не образуется, и его наличие в готовом эмалированном остеклении обеспечивается только за счет его наличия в исходном эмалевом составе в количестве меньше или равном 5,0 вес. %, альтернативно в количестве меньше или равном 2,0 вес. %, альтернативно в количестве меньше или равном 1,0 вес. %, альтернативно в количестве меньше или равном 0,5 вес. %.
- [35] Надлежащий выбор эмалевого состава в сочетании с определенными выше выбранными температурами способа обеспечат либо отсутствие $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, или ограничение количества образующегося $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и, таким образом, коэффициент кристалличности менее 5.
- [36] Cr_2CuO_4 , или медно-хромовая черная шпинель, обычно известен как пигмент и широко представлен в эмалевых составах и покрытиях, служащих в качестве маскирующих эмалей, из-за его вклада в конечный черный цвет эмалевого покрытия.
- [37] Когда эмалевое покрытие в эмалированном остеклении содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в дополнение к по меньшей мере оксиду висмута, оксиду кремния и Cr_2CuO_4 после обжига на этапе (3), а также термической обработки на этапе (5) способа, описанного в дальнейшем, указанное эмалевое покрытие в эмалированном остеклении проявляет коэффициент кристалличности менее 5, при этом коэффициент кристалличности представляет собой соотношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$, измеренное с помощью XRD, альтернативно коэффициент кристалличности менее 2, альтернативно коэффициент кристалличности менее 1, альтернативно коэффициент кристалличности менее 0,05, альтернативно коэффициент кристалличности менее 0,01.
- [38] Среда обеспечивает нахождение всех частиц и компонентов в надлежащей взвеси или в форме пасты, а также обеспечивает возможность изначального прилипания состава к стеклу, на которое он нанесен. Среда может содержать органические растворители, такие как минеральные масла, растительные масла, терпены, разбавители, синтетические и природные смолы (такие как акриловые,

акриламидные, меламиновые, винилакриловые, (поли)уретановые, полиэфирные), смолы на водной основе, УФ-сшиваемые компоненты, воду, поверхностно-активные вещества и их смеси. Среда обычно будет присутствовать в составе эмалевой пасты в количестве от 15 вес. % до 40 вес. %, тогда как твердые вещества могут присутствовать в количествах от 60 вес. % до 85 вес. %.

- [39] В других случаях состав эмалевой пасты может иметь содержание неорганических веществ от 30 вес. % до 80 вес. % и содержание органических веществ от 5 вес. % до 40 вес. %.
- [40] Состав эмалевого покрытия может быть изготовлен путем предоставления всех твердых компонентов и их смешивания в среде с образованием эмалевой пасты. Этот состав обычно характеризуется своей вязкостью или текучестью, поэтому существует компромисс между простотой осаждения и первичным прилипанием. Вязкость может находиться в диапазоне от 5000 МПа.с до 50000 МПа.с при 20 °С, что определяется с помощью вискозиметра Брукфильда, шпиндель 6 при 50 об./мин.
- [41] После изготовления эмалевой пасты она может быть нанесена на остекление с помощью трафаретной печати, нанесения покрытия валиком, распыления, нанесения покрытия наливом, декорирования способом декалькомании и т.п., необязательно, в присутствии маскирующих или определяющих форму/тень элементов.
- [42] Состав эмалевого покрытия наносят на по меньшей мере одну поверхность листа стекла. Обычно эмалевое покрытие наносят на указанную поверхность листа стекла в непосредственном контакте с ней. Эмалевое покрытие обычно наносят на часть поверхности листа стекла, например на периферии, то есть на расстоянии не более 25 см от наружного края остекления, или на сегментированные части, в зависимости от требований конечного применения и конечной конструкции эмалированного остекления и транспортного средства. Термины «эмалевое покрытие» или «эмалевый слой» могут использоваться в данном документе взаимозаменяемо для оценки эмалевого покрытия перед нанесением, после нанесения, но до обжига, или после нанесения после обжига.
- [43] Площадь листа стекла, на которую осаждается эмалевое покрытие, может зависеть от конечного применения эмалированного остекления. В большинстве случаев поверхность листа стекла, покрытая эмалевым покрытием, может находиться в диапазоне от 0,5 % до 25 %, альтернативно от 0,5 % до 10 %, поверхности листа

стекла, например, в автомобильных или транспортных применениях. В некоторых случаях вся поверхность листа стекла может быть покрыта эмалевым покрытием, когда это покрытие используется в качестве краски.

- [44] За осаждением может следовать этап закрепления, который позволяет совершать манипуляции с остеклением без повреждения эмалевого слоя. Этап закрепления может включать необязательный этап высушивания с целью удаления какого-либо растворителя и содержащихся органических веществ, необязательно путем нагрева при температурах от 80 °C до 160 °C, или может включать этап отверждения под действием УФ-излучения, когда среда является УФ-сшиваемой.
- [45] Этап (3) обжига обычно применяют для прилипания эмали к поверхности листа стекла при температуре 500–680 °C с образованием обожженного эмалевого покрытия. Альтернативно температура обжига может находиться в диапазоне от 540 °C до 640 °C, альтернативно от 540 °C до 615 °C, альтернативно от 550 °C до 600 °C. Этап (3) обжига может иметь длительность от 120 секунд до 600 секунд. Этап (3) обжига происходит при температурах в диапазоне от 540 °C до 615 °C, альтернативно от 550 °C до 600 °C, что обеспечивает возможность удовлетворительного обжига эмалевого покрытия, в то же время, не вызывающего образование $\text{V}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в слишком больших количествах.
- [46] Обожженное эмалевое покрытие может иметь толщину в диапазоне от 0,5 мкм до 35 мкм, альтернативно от 1 мкм до 30 мкм, альтернативно от 5 мкм до 20 мкм, для «сухого» эмалевого покрытия, прилипшего к стеклу.
- [47] Обожженное эмалевое покрытие может проявлять значение блеска более 10. Блеск, или коэффициент отражения поверхности, может быть измерен как коэффициент зеркального отражения от поверхности по сравнению с базисным уровнем отражения под углом 60 ° в качестве повсеместно используемого стандарта в промышленности. Можно использовать обычные блескомеры, в частности блескомер Glossgard® от Gardner Laboratory или блескомер Multigloss 268 от Minolta. Измерения блеска могут предоставлять показатель гладкости поверхности в единицах блеска, как описано по меньшей мере в документе US5414240.
- [48] Без ограничения теорией, считается, что значение блеска более 10 может указывать на поверхность с достаточной гладкостью, которая обеспечивает устойчивость наносимого впоследствии многослойного покрытия при термической обработке. Такое значение блеска может быть достигнуто в условиях обжига при указанных

температурах, при этом особенно гладкий слой эмали получается при температурах обжига в диапазоне от 540 °С до 600 °С, альтернативно от 550 °С до 600 °С.

- [49] Этап осаждения многослойного покрытия на обожженное эмалевое покрытие следует за этапом осаждения эмали с образованием листа стекла с покрытием. Обычные способы осаждения многослойных покрытий и блокирующих слоев включают CVD, PECVD, PVD, магнетронное напыление, нанесение покрытия влажным способом и т.д. Разные слои многослойного покрытия могут осаждаться с использованием разных технических решений.
- [50] Многослойное покрытие осаждают на по меньшей мере часть первой поверхности листа стекла и на по меньшей мере часть обожженного эмалевого покрытия на остеклении с образованием листа стекла с покрытием. Многослойное покрытие осаждают на эмалевое покрытие в непосредственном контакте с ним.
- [51] Многослойное покрытие может быть осаждено на всю первую поверхность листа стекла, на поверхность, включающую область, не содержащую эмалевое покрытие, и область, в которой эмалевое покрытие уже осаждено. В объеме настоящего изобретения многослойное покрытие может быть нанесено только на часть первой поверхности эмалевого покрытия, и оно не покрывает всю поверхность поверхности стекла с эмалевым покрытием. Обычно граница поверхности стекла с эмалевым покрытием может не содержать многослойное покрытие. Граница поверхности стекла с эмалевым покрытием, которая не содержит многослойное покрытие, может составлять от 0,5 % до 30 % поверхности, покрытой эмалевым покрытием. Такая граничная зона, не содержащая многослойное покрытие, может предотвращать повреждение или коррозию указанного покрытия при резании и размещении эмалированного остекления для его конечного применения.
- [52] Многослойное покрытие может являться одинаковым на всей части стеклянной подложки или может быть разделено на секции. То есть, поверхность стеклянной подложки может быть разделена на секции, на которых или размещено многослойное покрытие, или они остаются не содержащими многослойное покрытие.
- [53] Многослойное покрытие может обладать свойствами электрической проводимости или может не обладать свойствами электрической проводимости. Когда многослойное покрытие обладает проводящими свойствами, многослойное покрытие содержит по меньшей мере один функциональный слой, обладающий свойствами электрической проводимости, который может представлять собой

металл (металлический функциональный слой) или слой проводящего оксида (легированного оксида металла). Настоящее изобретение находит особую полезность, когда многослойное покрытие обладает свойствами электрической проводимости.

- [54] Когда многослойное покрытие не обладает свойствами электрической проводимости, оно может представлять собой многослойное покрытие, не содержащее функциональный слой или не содержащее прозрачный проводящий оксид. Такое многослойное покрытие включает покрытия, содержащие слои материалов, имеющих чередующиеся показатели преломления. Такие покрытия обычно представлены покрытием, содержащим первый слой из материала, имеющего низкий или высокий показатель преломления, второй слой из материала, имеющего высокий или низкий показатель преломления, третий слой из материала, имеющего низкий или высокий показатель преломления, четвертый слой из материала, имеющего высокий или низкий показатель преломления, и необязательный защитный слой.
- [55] Когда многослойное покрытие может обладать свойствами электрической проводимости, оно может представлять собой покрытие, содержащее n функциональных слоев и $n+1$ диэлектрических слоев, при этом каждый функциональный слой окружен диэлектрическими слоями. В таком многослойном покрытии функциональный слой может быть также известен как отражающий инфракрасное излучение слой или металлический функциональный слой. Такое многослойное покрытие, обладающее свойствами отражения инфракрасного излучения, может служить в качестве солнцезащитного покрытия, проводящего покрытия или покрытия с низкой излучательной способностью.
- [56] Функциональный слой не обязательно должен использоваться в качестве проводящего слоя, то есть проводимость готового многослойного покрытия может требоваться или не требоваться при конечном применении. Например, в архитектурных применениях многослойное покрытие может главным образом способствовать солнцезащитным свойствам или свойствам защиты от теплового излучения, тогда как в автомобильных применениях многослойное покрытие может быть тоже полезно в качестве солнцезащитного покрытия, но также может быть полезно в качестве проводящего покрытия для нагреваемого ветрового стекла.
- [57] Металл, или металлический функциональный слой, или отражающий инфракрасное излучение слой, может быть выполнен из серебра, золота, палладия,

платины или их сплавов. Функциональный слой может иметь толщину от 2 нм до 22 нм, альтернативно от 5 нм до 20 нм, альтернативно от 8 нм до 18 нм. Диапазон толщин функционального слоя будет оказывать влияние на проводимость, излучательную способность, солнцезащитную функцию и светопропускание многослойного покрытия.

- [58] Диэлектрические слои могут обычно включать оксиды, нитриды, оксинитриды или оксикарбиды Zn, Sn, Ti, Zr, In, Al, Bi, Ta, Mg, Nb, Y, Ga, Sb, Mg, Si и их смеси. Эти материалы могут в конечном итоге являться легированными, при этом примеры легирующих добавок включают алюминий, цирконий или их смеси. Легирующая добавка или смесь легирующих добавок может присутствовать в количестве до 15 вес. %. Типичные примеры диэлектрических материалов включают, но без ограничения, оксиды на основе кремния, нитриды на основе кремния, оксиды цинка, оксиды олова, смешанные оксиды цинка-олова, нитриды кремния, оксинитриды кремния, оксиды титана, оксиды алюминия, оксиды циркония, оксиды ниобия, нитриды алюминия, оксиды висмута, смешанные нитриды кремния-циркония и смеси по меньшей мере двух из них, такие как, например, оксид титана-циркония.
- [59] Покрытие может содержать затравочный слой ниже по меньшей мере одного функционального слоя, и/или покрытие может содержать барьерный слой на по меньшей мере одном функциональном слое. Данный функциональный слой может быть снабжен или затравочным слоем, или барьерным слоем, или обоими этими слоями. Первый функциональный слой может быть снабжен любым одним или обоими из затравочного и барьерного слоев, и второй функциональный слой может быть снабжен любым одним или обоими из затравочного и барьерного слоев, и т. д. Эти структуры не являются взаимоисключающими. Затравочный и/или барьерный слой может иметь толщину от 0,1 нм до 35 нм, альтернативно от 0,5 нм до 25 нм, альтернативно от 0,5 нм до 15 нм, альтернативно от 0,5 нм до 10 нм.
- [60] Покрытие может также содержать тонкий слой абляционного материала, имеющий толщину менее 15 нм, альтернативно менее 9 нм, который предусмотрен в контакте с по меньшей мере одним функциональным слоем и над ним, и который можно выбрать из группы, содержащей титан, цинк, никель, хром и их смеси.
- [61] Покрытие может необязательно содержать поверхностное покрытие или верхний слой в качестве последнего слоя, предназначенного для защиты находящегося под ним пакета от повреждения. Такое поверхностное покрытие содержит оксиды Ti,

Zr, Si, Al или их смеси; нитриды Si, Al или их смеси; слои на основе углерода (такого как графит или алмазоподобный углерод).

[62] Дополнительные примеры многослойного покрытия включают покрытие с низкой излучательной способностью, содержащее по меньшей мере один слой серебра и последовательность: подложка/MeO/ZnO:AlSi/Ag/AlSi-MeO, где MeO — оксид металла, такой как SnO₂, TiO₂, In₂O₃, Bi₂O₃, ZrO₂, Ta₂O₅, SiO₂ или Al₂O₃, или их смесь.

[63] Дополнительные примеры многослойного покрытия включают покрытия, содержащие:

* отражающий инфракрасное (ИК) излучение слой, находящийся в контакте и расположенный между первым и вторым слоями, при этом указанный второй слой содержит NiCrOx; и

* при этом по меньшей мере указанный второй слой, содержащий NiCrOx, имеет такую степень окисления, что первая часть указанного второго слоя вблизи указанного отражающего инфракрасное (ИК) излучение слоя является менее окисленной, чем вторая часть указанного второго слоя, находящаяся дальше от указанного отражающего инфракрасное (ИК) излучение слоя.

[64] Примеры многослойного покрытия также включают покрытия, содержащие: диэлектрический слой; первый слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх диэлектрического слоя; отражающий инфракрасное (ИК) излучение слой, содержащий серебро, расположенный поверх и в контакте с первым слоем, содержащим оксид цинка; слой, содержащий оксид NiCr, расположенный поверх и в контакте с отражающим ИК-излучение слоем; второй слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх и в контакте со слоем, содержащим оксид NiCr; и еще один диэлектрический слой, расположенный поверх второго слоя, содержащего оксид цинка;

[65] или покрытия, содержащие: первый диэлектрический слой; первый отражающий инфракрасное (ИК) излучение слой, содержащий серебро, расположенный поверх по меньшей мере первого диэлектрического слоя; первый слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх по меньшей мере первого отражающего ИК-излучение слоя и первого диэлектрического слоя; второй отражающий ИК-излучение слой, содержащий серебро, расположенный поверх и в контакте с первым слоем, содержащим оксид цинка; слой, содержащий оксид NiCr, расположенный поверх и в контакте со вторым отражающим ИК-излучение слоем;

второй слой, содержащий оксид цинка, расположенный поверх и в контакте со слоем, содержащим оксид NiCr; и еще один диэлектрический слой, расположенный поверх по меньшей мере второго слоя, содержащего оксид цинка.

[66] Дополнительные подходящие примеры многослойного покрытия включают солнцезащитное покрытие, содержащее:

- основной диэлектрический слой, содержащий по меньшей мере основной диэлектрический нижний слой и основной диэлектрический верхний слой, имеющий состав, который отличается от состава основного диэлектрического нижнего слоя, при этом основной диэлектрический верхний слой содержит любой один из оксида цинка и смешанного оксида Zn и по меньшей мере один дополнительный материал X, в котором весовое отношение X/Zn в основном диэлектрическом верхнем слое составляет от 0,02 до 0,5, и в котором X представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, которая включает Sn, Al, Ga, In, Zr, Sb, Bi, Mg, Nb, Ta и Ti,
- первый отражающий инфракрасное излучение слой, такой как серебро, золото, платина или их смеси,
- первый барьерный слой,
- центральный диэлектрический слой, содержащий по меньшей мере центральный диэлектрический нижний слой и центральный диэлектрический верхний слой, имеющий состав, который отличается от состава центрального диэлектрического нижнего слоя, при этом центральный диэлектрический нижний слой находится в непосредственном контакте с первым барьерным слоем и центральным диэлектрическим верхним слоем; центральный диэлектрический верхний слой содержит любой один из оксида цинка и смешанного оксида Zn и по меньшей мере один дополнительный материал Y, в котором весовое отношение Y/Zn в основном диэлектрическом верхнем слое составляет от 0,02 до 0,5, и в котором Y представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, которая включает Sn, Al, Ga, In, Zr, Sb, Bi, Mg, Nb, Ta и Ti,
- второй отражающий инфракрасное излучение слой, такой как серебро, золото, платина или их смеси,
- второй барьерный слой,
- верхний диэлектрический слой.

[67] Еще один дополнительный пример подходящего многослойного покрытия включает солнцезащитное покрытие, содержащее:

- основной диэлектрический слой, содержащий по меньшей мере основной диэлектрический нижний слой и основной диэлектрический верхний слой, имеющий состав, который отличается от состава основного диэлектрического нижнего слоя, при этом основной диэлектрический верхний слой содержит любой один из оксида цинка и смешанного оксида Zn и по меньшей мере один дополнительный материал X, в котором весовое отношение X/Zn в основном диэлектрическом верхнем слое составляет от 0,02 до 0,5, и в котором X представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, которая включает Sn, Al, Ga, In, Zr, Sb, Bi, Mg, Nb, Ta и Ti,
- первый отражающий инфракрасное излучение слой, такой как серебро, золото, платина или их смеси,
- первый барьерный слой,
- второй диэлектрический слой, содержащий по меньшей мере второй диэлектрический нижний слой и второй диэлектрический верхний слой, имеющий состав, который отличается от состава второго диэлектрического нижнего слоя, при этом второй диэлектрический нижний слой находится в непосредственном контакте с первым барьерным слоем и вторым диэлектрическим верхним слоем; второй диэлектрический верхний слой содержит любой один из оксида цинка и смешанного оксида Zn и по меньшей мере один дополнительный материал Y, в котором весовое отношение Y/Zn во втором диэлектрическом верхнем слое составляет от 0,02 до 0,5, и в котором Y представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, которая включает Sn, Al, Ga, In, Zr, Sb, Bi, Mg, Nb, Ta и Ti,
- второй отражающий инфракрасное излучение слой, такой как серебро, золото, платина или их смеси,
- второй барьерный слой,
- третий диэлектрический слой, содержащий по меньшей мере третий диэлектрический нижний слой и третий диэлектрический верхний слой, имеющий состав, который отличается от состава третьего диэлектрического нижнего слоя, при этом третий диэлектрический нижний слой находится в непосредственном контакте со вторым барьерным слоем и третьим диэлектрическим верхним слоем; третий диэлектрический верхний слой

содержит любой один из оксида цинка и смешанного оксида Zn и по меньшей мере один дополнительный материал Y, в котором весовое отношение Y/Zn в третьем диэлектрическом верхнем слое составляет от 0,02 до 0,5, и в котором Y представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, которая включает Sn, Al, Ga, In, Zr, Sb, Bi, Mg, Nb, Ta и Ti,

- третий отражающий инфракрасное излучение слой, такой как серебро, золото, платина или их смеси,
- третий барьерный слой,
- верхний диэлектрический слой.

[68] В таких пакетах основной диэлектрический верхний слой может находиться в непосредственном контакте с первым отражающим инфракрасное излучение слоем. Центральный диэлектрический верхний слой может находиться в непосредственном контакте со вторым отражающим инфракрасное излучение слоем. Верхние слои как основного диэлектрического слоя, так и центрального, первого и второго диэлектрического слоя могут независимо иметь геометрическую толщину в пределах диапазона приблизительно 3—20 нм. Один или оба из дополнительных материалов X и Y могут представлять собой Sn и/или Al. Доля Zn в смешанном оксиде, образующем основной диэлектрический верхний слой и/или центральный диэлектрический верхний слой, может являться такой, что весовое отношение X/Zn и/или Y/Zn составляет приблизительно от 0,03 до 0,3. Первый, второй и/или третий барьерный слой могут представлять собой слой, содержащий Ti и/или оксид Ti, и каждый из них может независимо иметь геометрическую толщину от 0,5 нм до 7 нм. Основной диэлектрический верхний слой, и/или центральный, и/или второй и/или третий диэлектрический верхний слой могут независимо иметь геометрическую толщину менее 20 нм, альтернативно менее 15 нм, альтернативно менее 13 нм, альтернативно менее 11 нм, и более 3 нм, альтернативно более 5 нм, альтернативно более 10 нм. Каждый из отражающих инфракрасное излучение слоев может независимо иметь толщину от 2 нм до 22 нм, альтернативно от 5 нм до 20 нм, альтернативно от 8 нм до 18 нм. Верхний диэлектрический слой может содержать по меньшей мере один слой, содержащий смешанный оксид Zn и по меньшей мере один дополнительный материал W, в котором весовое отношение W/Zn в этом слое составляет от 0,02 до 2,0, и в котором W представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, которая включает Sn, Al, Ga, In, Zr, Sb, Bi, Mg, Nb, Ta и Ti.

- [69] Конкретный пример такого солнцезащитного покрытия представлен ниже в таблице, в которой $ZnSnO_x$ представляет собой смешанный оксид, содержащий Zn и Sn, осажденные при помощи реактивного напыления мишени, которая представляет собой сплав или смесь Zn и Sn, в присутствии кислорода. Альтернативно слой смешанного оксида может быть образован при помощи напыления мишени, представляющей собой смесь оксида цинка и оксида дополнительного материала, в частности, в газообразном аргоне или обогащенной аргонном кислородсодержащей атмосфере.
- [70] Барьеры из Ti осаждают с помощью напыления мишени из Ti, которая находится в обогащенной аргонном кислородсодержащей атмосфере, с целью осаждения барьера, который не является полностью окисленным. Состояние окисления в каждом из основных, центральных и верхних диэлектрических слоев $ZnSnO_x$ необязательно является одинаковым. Аналогично, необязательно является одинаковым состояние окисления в каждом из барьеров из Ti. Каждый вышележащий барьер защищает лежащий ниже него слой серебра от окисления в ходе осаждения методом напыления лежащего выше него оксидного слоя $ZnSnO_x$. И хотя в ходе осаждения оксидных слоев, лежащих выше барьерных слоев, может происходить их дальнейшее окисление, часть этих барьеров может оставаться в металлической форме или в форме оксида, который не является полностью окисленным, для обеспечения барьера для и в ходе последующей тепловой обработки панели остекления.

(весовое отношение Sn/Zn)	Геометрическая толщина
Стеклоподложка	2 мм
Основной диэлектрический слой, содержащий: нижний слой $ZnSnO_x$ (0,7) верхний слой $ZnSnO_x$ (0,17)	20 нм 10 нм
Ag	10 нм
вышележащий барьер из Ti	4 нм
Центральный диэлектрический слой, содержащий центральный нижний слой $ZnSnO_x$ (0,7)	65 нм 10 нм

верхний слой ZnSnO _x (0,17)	
Ag	10 нм
вышележащий барьер из Ti	4 нм
Верхний диэлектрический слой, содержащий: нижний слой ZnSnO _x (0,17) верхний слой ZnSnO _x (0,7)	8 нм 14 нм
Защитное поверхностное покрытие из Ti	3 нм

[71] Оптимальное солнцезащитное покрытие согласно настоящему изобретению может содержать следующие последовательные слои:

- основной диэлектрический слой, содержащий основной диэлектрический нижний слой и основной диэлектрический верхний слой, состав которого отличается от состава основного диэлектрического нижнего слоя,
- при этом основной диэлектрический нижний слой содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,5 до 2,
- основной диэлектрический верхний слой содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,02 до 0,5,
- первый отражающий инфракрасное излучение слой, содержащий металлическое серебро,
- первый барьерный слой,
- центральный диэлектрический слой, содержащий центральный диэлектрический нижний слой и центральный диэлектрический верхний слой, который имеет состав, состав которого отличается от состава центрального диэлектрического нижнего слоя, который находится в непосредственном контакте с первым барьерным слоем и содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,5 до 2,
- при этом центральный диэлектрический верхний слой содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,02 до 0,5,
- второй отражающий инфракрасное излучение слой, содержащий металлическое серебро,
- второй барьерный слой,
- верхний диэлектрический слой.

[72] Такое оптимальное солнцезащитное покрытие, подходящее для настоящего изобретения, может содержать следующие последовательные слои и иметь следующие геометрические толщины:

- основной диэлектрический слой, содержащий основной диэлектрический нижний слой и основной диэлектрический верхний слой, состав которого отличается от состава основного диэлектрического нижнего слоя,
- при этом основной диэлектрический нижний слой содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,5 до 2, и имеет геометрическую толщину 15–25 нм,
- основной диэлектрический верхний слой содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,02 до 0,5, и имеет геометрическую толщину 5–15 нм,
- первый отражающий инфракрасное излучение слой, содержащий металлическое серебро и имеющий геометрическую толщину 8–16 нм,
- первый барьерный слой, имеющий геометрическую толщину 3–8 нм,
- центральный диэлектрический слой, содержащий центральный диэлектрический нижний слой и центральный диэлектрический верхний слой, состав которого отличается от состава центрального диэлектрического нижнего слоя, который находится в непосредственном контакте с первым барьерным слоем, содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,5 до 2, и имеет геометрическую толщину 58–74 нм,
- при этом центральный диэлектрический верхний слой содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,02 до 0,5, и имеет геометрическую толщину 5–15 нм,
- второй отражающий инфракрасное излучение слой, содержащий металлическое серебро и имеющий геометрическую толщину 8–16 нм,
- второй барьерный слой, имеющий геометрическую толщину 3–8 нм,
- верхний диэлектрический слой, имеющий геометрическую толщину 14–22 нм,
- необязательное поверхностное покрытие, имеющее геометрическую толщину 2–8 нм.

[73] Дополнительное оптимальное солнцезащитное покрытие согласно настоящему изобретению может содержать следующие последовательные слои:

- основной диэлектрический слой, содержащий основной диэлектрический нижний слой и основной диэлектрический верхний слой, состав которого отличается от состава основного диэлектрического нижнего слоя,
 - при этом основной диэлектрический нижний слой содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,5 до 2,
 - основной диэлектрический верхний слой содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,02 до 0,5,
 - первый отражающий инфракрасное излучение слой, содержащий металлическое серебро,
 - первый барьерный слой,
 - второй диэлектрический слой, содержащий второй диэлектрический нижний слой и второй диэлектрический верхний слой, который имеет состав, отличающийся от состава второго диэлектрического нижнего слоя, который находится в непосредственном контакте с первым барьерным слоем и содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,5 до 2,
 - второй диэлектрический верхний слой, который содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,02 до 0,5,
 - второй отражающий инфракрасное излучение слой, содержащий металлическое серебро,
 - второй барьерный слой,
 - третий диэлектрический слой, содержащий третий диэлектрический нижний слой и третий диэлектрический верхний слой, который имеет состав, отличающийся от состава третьего диэлектрического нижнего слоя, который находится в непосредственном контакте со вторым барьерным слоем и содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,5 до 2,
 - третий диэлектрический верхний слой, который содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,02 до 0,5,
 - третий отражающий инфракрасное излучение слой, содержащий металлическое серебро,
 - третий барьерный слой,
- верхний диэлектрический слой.

[74] Такое дополнительное оптимальное солнцезащитное покрытие, подходящее для настоящего изобретения, может содержать следующие последовательные слои и иметь следующие геометрические толщины:

- основной диэлектрический слой, содержащий основной диэлектрический нижний слой и основной диэлектрический верхний слой, состав которого отличается от состава основного диэлектрического нижнего слоя,
- при этом основной диэлектрический нижний слой содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,5 до 2, и имеет геометрическую толщину 25–35 нм,
- основной диэлектрический верхний слой содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,02 до 0,5, и имеет геометрическую толщину 5–15 нм,
- первый отражающий инфракрасное излучение слой, содержащий металлическое серебро и имеющий геометрическую толщину 10–16 нм,
- первый барьерный слой, имеющий геометрическую толщину 3–8 нм,
- второй диэлектрический слой, содержащий второй диэлектрический нижний слой и второй диэлектрический верхний слой, который имеет состав, отличающийся от состава второго диэлектрического нижнего слоя, который находится в непосредственном контакте с первым барьерным слоем, содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,5 до 2, и имеет геометрическую толщину 58–74 нм,
- при этом второй диэлектрический верхний слой содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,02 до 0,5, и имеет геометрическую толщину 5–15 нм,
- второй отражающий инфракрасное излучение слой, содержащий металлическое серебро и имеющий геометрическую толщину 10–17 нм,
- второй барьерный слой, имеющий геометрическую толщину 3–8 нм,
- третий диэлектрический слой, содержащий третий диэлектрический нижний слой и третий диэлектрический верхний слой, который имеет состав, отличающийся от состава третьего диэлектрического нижнего слоя, который находится в непосредственном контакте со вторым барьерным слоем, содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,5 до 2, и имеет геометрическую толщину 50–75 нм,

- при этом третий диэлектрический верхний слой содержит смешанный оксид Zn и Sn, имеющий весовое отношение Sn/Zn в диапазоне от 0,02 до 0,5, и имеет геометрическую толщину 5–15 нм,
- третий отражающий инфракрасное излучение слой, содержащий металлическое серебро и имеющий геометрическую толщину 10–16 нм,
- третий барьерный слой, имеющий геометрическую толщину 3–8 нм,
- верхний диэлектрический слой, имеющий геометрическую толщину 20–40 нм,
- необязательное поверхностное покрытие, имеющее геометрическую толщину 2–8 нм.

[75] Многослойные покрытия, содержащие по меньшей мере один слой проводящего оксида, содержат эти проводящие оксиды с целью обеспечения таких преимуществ, как защита от солнечного света, светопропускание, электропроводность, низкая излучательная способность. Примеры оксида металла включают по меньшей мере одно из оксида индия, оксида цинка или их смеси, необязательно, легированной фтором, сурьмой, алюминием, галлием или гафнием.

[76] Такие многослойные покрытия могут содержать материалы с большими или меньшими показателями преломления (n) в чередующейся последовательности. Например, многослойное покрытие может содержать слой материала, имеющего n менее 1,8, слой материала с n более 1,8, слой материала с n менее 1,8 и проводящий слой под или над слоем материала с n более 1,8. Другой пример многослойного покрытия может содержать слой материала, имеющего n более 1,8, слой материала с n менее 1,8, второй слой материала с n менее 1,8 и проводящий слой между слоями материала с n менее 1,8. Примеры прозрачных проводящих оксидов включают $\text{SnO}_2\text{:F}$, $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ или ИТО (оксид индия-олова), ZnO:Al , ZnO:Ga , ZnO:Hf .

[77] Лист стекла с покрытием затем подвергается термической обработке на этапе (5) при температуре от 550 °C до 700 °C согласно способу, альтернативно от 570 °C до 680 °C, альтернативно от 570 °C до 670 °C, альтернативно от 600 °C до 670 °C, с образованием эмалированного остекления.

[78] Разновидности термической обработки включают нагрев и, необязательно, гнутье листа стекла с покрытием до температуры от 550 °C до 700 °C на воздухе, в частности от 570 °C до 680 °C, или от 570 °C до 670 °C, альтернативно от 600 °C до 670 °C, в течение приблизительно 1, 3, 4, 6, 8, 10, 12 или даже 15 минут в соответствии с типом термической обработки и толщиной листа стекла с образованием эмалированного остекления.

- [79] Обычно термическая обработка на этапе (5) включает гнутье листа стекла с покрытием в качестве способа или для одного листа, или для двойного листа.
- [80] Термическая обработка на этапе (5), происходящая при температурах в диапазоне от 570 °С до 670 °С, альтернативно от 600 °С до 670 °С, обеспечивает возможность удовлетворительного обжига эмалевого покрытия, не вызывающего образование $\text{Vi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в слишком больших количествах.
- [81] В некоторых случаях может являться преимущественным осуществление этапа (3) обжига при температурах в диапазоне от 540 °С до 615 °С, альтернативно от 550 °С до 600 °С, и осуществление термической обработки на этапе (5) при температурах в диапазоне от 570 °С до 670 °С, альтернативно от 600 °С до 670 °С. В некоторых случаях может являться особенно преимущественным осуществление этапа (3) обжига при температурах в диапазоне от 540 °С до 615 °С, альтернативно от 550 °С до 600 °С, и осуществление термической обработки на этапе (5) при температурах в диапазоне от 600 °С до 670 °С. В тех случаях, когда диапазон температур обжига на этапе (3) находится ниже или в диапазоне более низких температур, чем диапазон температур термической обработки на этапе (5), эмалевое покрытие, полученное на этапе (3), является гладким, что обеспечивает возможность оптимального образования многослойного покрытия, и эмалевое покрытие дополнительно остается гладким в ходе термической обработки на этапе (5).
- [82] Разновидности термической обработки на этапе (5) согласно способу настоящего изобретения могут включать этап быстрого охлаждения после этапа нагрева для внесения разности напряжений между поверхностями и сердцевиной стекла так, чтобы в случае удара лист т.н. закаленного стекла безопасно разрушался на мелкие куски. Если этап охлаждения будет более мягким, стекло при этом просто станет термоупрочненным и в любом случае будет обладать улучшенной механической прочностью.
- [83] Дополнительная термическая обработка может предполагаться на таких этапах способа, как 1) гнутье в одном или двух листах, обычно когда гнутье не происходит в ходе этапа (5), 2) закалка, 3) спекание окрашенного керамического отпечатка или отпечатка серебряной токопроводящей шины, 4) вакуумная герметизация вакуумного двойного остекления, и 5) прокаливание нанесенного влажным способом покрытия с низким коэффициентом отражения или противобликового покрытия.

- [84] Эмалированное остекление может подвергаться термической обработке типа закалки или гнуща. В некоторых случаях может быть действительно полезным механическое упрочнение эмалированного остекления путем термической обработки листа стекла с целью повышения его стойкости к механическим ограничениям. Это также может являться необходимым для гнуща эмалированного остекления при высокой температуре для конкретных применений.
- [85] Способ согласно настоящему изобретению может включать дополнительные необязательные этапы промывки, резания и задания размеров, которые хорошо известны специалистам в данной области техники и не будут подробно описаны в данном документе.
- [86] Способ согласно настоящему изобретению не требует удаления эмали, хотя это может осуществляться, если того потребуют обстоятельства. В объеме настоящего изобретения удаление эмали не требуется. Преимуществом этого является отсутствие необходимости в конкретном дополнительном проектном этапе.
- [87] Способ согласно настоящему изобретению требует два последовательных этапа нагрева, при этом этап (3) обжига происходит перед осаждением многослойного покрытия. Преимуществом этого является то, что многослойное покрытие не требует дополнительного слоя для контакта с эмалью, который может оказывать влияние на оптические свойства указанного многослойного покрытия.
- [88] Отдельные этапы обжига и последующей термической обработки, с необязательным включением гнуща обеспечивает предохранение многослойного покрытия от какого-либо повреждения вследствие обжига эмалевого покрытия в ходе этапа (3).
- [89] Эмалевое покрытие в эмалированном остеклении, полученном с помощью способа согласно настоящему изобретению, может содержать $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, который образовался в ходе обжига на этапе (3) и/или термической обработки на этапе (5). В некоторых случаях обжиг на этапе (3) и термическая обработка на этапе (5) в способе, описанном в данном документе, не генерируют $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$.
- [90] Эмалевое покрытие в эмалированном остеклении, предоставленном в способе по настоящему изобретению, проявляет коэффициент кристалличности менее 5, при этом коэффициент кристалличности представляет собой соотношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$, измеренное с помощью XRD. Коэффициент кристалличности измеряется в отношении эмалевого покрытия, не содержащего многослойного покрытия. Коэффициент кристалличности измеряют с помощью XRD после того, как

эмалевое покрытие в эмалированном остеклении претерпело как первый обжиг на этапе (3), так и термическую обработку на этапе (5) в ходе вышеописанной процедуры. Альтернативно, эмалированное остекление может проявлять коэффициент кристалличности менее 2, альтернативно менее 1, альтернативно менее 0,05, альтернативно менее 0,01, как измерено с помощью XRD. В некоторых случаях, когда обжиг на этапе (3) и термическая обработка на этапе (5) в способе, описанном в данном документе, не генерируют $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, и исходный состав эмали не содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, коэффициент кристалличности равен 0.

- [91] Рентгеновская порошковая дифрактометрия (XRD) представляет собой аналитическую методику, которая обычно используется для идентификации фаз кристаллического материала. Этот способ испытаний выполняют путем направления пучка рентгеновских лучей на образец и измерения интенсивности рассеянного излучения в зависимости от направления выхода. После разделения пучка рассеяние, также называемое дифракционной картиной, указывает кристаллическую структуру образца. Затем, для того чтобы охарактеризовать кристаллическую структуру, которая с наибольшей вероятностью предоставляет наблюдаемую картину, используют методику уточнения. Данные для обычных порошковых картин собирают под углами 2θ от $\sim 5^\circ$ до 70° , которые предварительно установлены в рентгенограмме.
- [92] В первую очередь, эмалевое покрытие удаляют с листа стекла после первого обжига на этапе (3) и термической обработки на этапе (5). Указанное эмалевое покрытие размалывают, гомогенизируют и подвергают анализу методом XRD.
- [93] В отдельном анализе для дополнительного определения среднего объемного состава эмалевого покрытия может использоваться XRF. Дополнительный анализ объемного состава может включать, среди прочего, сканирующую электронную микроскопию (SEM) или электронно-зондовый микроанализ (EPMA).
- [94] Сгенерированная рентгенограмма XRD будет содержать как аморфный, так и кристаллический компоненты. Аморфные компоненты математически удаляются из рентгенограммы для учета только кристаллических компонентов.
- [95] В способе XRD, который используется в данном документе, для идентификации кристаллов и материала эмалевого покрытия используются данные из Международного центра дифракционных данных (карта ICDD). Таким образом, соответствующие площади формы пиков (площадь и высота) и положения при

конкретных углах 2θ извлекают с учетом каждого из $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и Cr_2CuO_4 , и вычисляют соотношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$.

- [96] Таким образом, в настоящем изобретении предоставляется эмалированное остекление, содержащее по меньшей мере лист стекла, многослойное покрытие и эмалевое покрытие, в котором, при наличии $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, эмалевое покрытие проявляет коэффициент кристалличности менее 5, при этом коэффициент кристалличности представляет собой соотношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$, измеренное с помощью XRD.
- [97] В настоящем изобретении также предоставляется эмалированное остекление, содержащее по меньшей мере лист стекла, многослойное покрытие и эмалевое покрытие, в котором эмалевое покрытие не содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$.
- [98] Вторая поверхность эмалированного остекления может быть покрыта дополнительными покрытиями, в соответствии с требованиями для конечного применения указанного эмалированного остекления.
- [99] То есть, когда первая поверхность первого листа стекла покрыта эмалевым покрытием согласно настоящему изобретению и многослойным покрытием согласно настоящему изобретению, вторая (и противоположная) поверхность первого листа стекла может быть покрыта дополнительными покрытиями.
- [100] Этап формирования слоев для эмалированного остекления может быть добавлен после этапа термической обработки согласно способу настоящего изобретения.
- [101] В настоящем изобретении предоставляется слоистое остекление, содержащее эмалированное остекление согласно настоящему изобретению, термопластичный слой и второе остекление.
- [102] При обычном применении внешняя поверхность внешнего стекла слоистого остекления, которая обращена наружу, известна как положение P1, тогда как внутренняя поверхность внешнего стекла, то есть поверхность, обращенная к первой поверхности пленки многослойного остекления, известна как положение P2. Внутренняя поверхность внутреннего стекла слоистого остекления, то есть поверхность, обращенная ко второй поверхности пленки многослойного остекления, известна как положение P3, тогда как внешняя поверхность внутреннего стекла, обращенная внутрь транспортного средства (или внутрь помещения), известна как положение P4.
- [103] Эмалированные остекления, таким образом, могут быть скреплены со вторым остеклением посредством по меньшей мере одного термопластичного

промежуточного слоя с образованием композитного оконного стекла.

Термопластичный промежуточный слой обычно содержит термопластичные материалы, например поливинилбутираль (PVB), этиленвинилацетат (EVA), полиуретан (PU), полиэтилентерефталат (PET) или несколько их слоев, обычно с общей толщиной от 0,3 мм до 0,9 мм.

- [104]** Термопластичный промежуточный слой может содержать красители.
- [105]** Эмалевое покрытие и многослойное покрытие обычно будут наноситься на поверхность остекления, обращенную к термопластичному промежуточному слою, то есть в положениях P2 или P3, а также могут наноситься на поверхность листа стекла, обращенную внутрь транспортного средства. В некоторых случаях дополнительное эмалевое покрытие может быть нанесено на поверхность листа стекла, обращенную внутрь транспортного средства, то есть в положении P4, например для содействия приклеиванию окна транспортного средства к раме транспортного средства.
- [106]** Второе остекление может представлять собой стекло натриево-кальциево-силикатного, алюмосиликатного или боросиликатного типа и т.п. Обычно второе остекление представляет собой флоат-стекло, имеющее толщину от 1 мм до 8 мм. Состав остекления не является критическим для цели настоящего изобретения. Остекление может представлять собой прозрачное стекло, сверхпрозрачное стекло или цветное стекло, содержащее один или несколько компонентов/красителей в надлежащем количестве в зависимости от желаемого эффекта. Второе остекление может иметь такой же состав или состав, отличный от первого остекления, используемого в эмалированном остеклении.
- [107]** Второе остекление может быть снабжено покрытием на по меньшей мере одной из своих поверхностей или на обеих поверхностях, при этом покрытие является таким же или другим, как требуется для конечного применения слоистого остекления, предоставленного в данном документе. Второе остекление может также представлять собой эмалированное остекление согласно настоящему изобретению.
- [108]** Настоящее изобретение предусматривает применение эмалированного остекления согласно настоящему изобретению в транспортном применении или строительных применениях.
- [109]** Настоящее изобретение предусматривает применение эмалированного остекления согласно настоящему изобретению в качестве остекления для транспортных средств. Такое остекление для транспортных средств включает ветровое стекло,

заднее окно, боковые окна, люк в крыше автомобиля, панорамную крышу или любое другое окно в транспортном средстве. В некоторых случаях остекление для транспортных средств может представлять собой нагреваемое остекление для транспортных средств или ненагреваемое остекление для транспортных средств.

- [110] В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения эмалированное остекление может использоваться в качестве нагреваемого остекления для транспортных средств.
- [111] В настоящем изобретении предусматривается применение слоистого остекления согласно настоящему изобретению, которое содержит эмалированное остекление согласно настоящему изобретению, термопластичный промежуточный слой и второе остекление, в качестве нагреваемого остекления для транспортных средств или ненагреваемого остекления для транспортных средств.
- [112] Слоистое остекление может дополнительно содержать токопроводящие шины и средства, необходимые для обеспечения подачи электроэнергии, которая требуется для нагрева слоистого остекления. Подача электроэнергии будет приспособлена к намеченной функции слоистого остекления.
- [113] Типы транспортных средств включают транспортные средства для транспортировки по дорогам, по воздуху и по воде, в частности легковые автомобили, автобусы, поезда, корабли и другие моторные транспортные средства.
- [114] Другие применения эмалированного остекления согласно настоящему изобретению включают архитектурные применения, строительные применения, применения в качестве встраиваемого компонента в мебели или устройствах, или любые другие применения, где может быть полезно эмалированное остекление.
- [115] В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения, например в архитектурных применениях, эмалированное остекление может применяться в качестве нагреваемого окна.
- [116] Условия, в которых эмалевое покрытие или не содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, или, если оно содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, то эмалевое покрытие в эмалированном остеклении проявляет коэффициент кристалличности менее 5, измеренный с помощью XRD, при этом коэффициент кристалличности представляет собой соотношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$. указывают на то, что эмалевое покрытие не будет ухудшаться и/или не будет ухудшать нанесенное на него многослойное покрытие. Такое отсутствие деградации, такой как участки перегрева, изменение цвета, наблюдается по отсутствию обесцвечивания эмалированного остекления на всей его

поверхности. То есть, вся площадь эмалированного остекления, содержащего как эмалевое покрытие, так и многослойное покрытие, является однородной, и вся площадь эмалированного остекления, содержащего только эмалевое покрытие, также является однородной. Такой однородный и информативный аспект является весьма привлекательным преимуществом с эстетической точки зрения.

- [117]** При рассмотрении проводящего многослойного покрытия, содержащего n металлических функциональных слоев и $n+1$ диэлектрических слоев, причем каждый металлический функциональный слой расположен между двумя диэлектрическими слоями, и функциональный слой представляет собой слой серебра, первым преимуществом эмалированного остекления согласно настоящему изобретению может являться предоставление приятного и эстетичного аспекта остекления, когда многослойное покрытие предусмотрено для пассивного применения защиты от солнечного света.
- [118]** Когда многослойное покрытие предусмотрено для активного применения и обладает способностью к нагреву, деградация или ухудшение свойств многослойного покрытия, например слоя серебра, будет оказывать влияние на удельное поверхностное сопротивление, которое будет увеличиваться, и, как следствие, будет уменьшаться проводимость. Таким образом, вторым преимуществом может являться обеспечение возможности оптимального значения удельного поверхностного сопротивления покрытия. Качество слоя серебра в многослойном покрытии сохраняется, и ток может циркулировать так, как это требуется. Действительно, когда многослойное покрытие является полностью функциональным, значения удельного поверхностного сопротивления могут находиться в диапазоне от 0,75 Ом/квadrat до 3 Ом/квadrat в зависимости от количества проводящих слоев в многослойном покрытии.
- [119]** Эмалированное остекление согласно настоящему изобретению будет иметь значения удельного поверхностного сопротивления, которые остаются в пределах от 0,75 Ом/квadrat до 3 Ом/квadrat, альтернативно от 0,8 Ом/квadrat до 2,2 Ом/квadrat. Изменение удельного поверхностного сопротивления эмалированного остекления согласно настоящему изобретению будет оставаться в диапазоне в пределах 35 % относительно значения удельного поверхностного сопротивления многослойного покрытия на стекле в отсутствие эмалевого покрытия, альтернативно в диапазоне в пределах 30 %, альтернативно в диапазоне в пределах 25 %, альтернативно в диапазоне в пределах 15 %. Это указывает на то, что, хотя

многослойное покрытие наносится на эмалевое покрытие, его рабочие характеристики проводимости сохраняются, и, таким образом, обеспечивается активное применение. Это, в частности, связано с тем, что эмалевое покрытие или не содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, или, если оно содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, эмалевое покрытие проявляет коэффициент кристалличности менее 5, измеренный с помощью XRD, при этом коэффициент кристалличности представляет собой соотношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$.

- [120] Поэтому эмалированное остекление согласно настоящему изобретению может иметь значение удельного поверхностного сопротивления от 0,75 Ом/квadrat до 3 Ом/квadrat, альтернативно от 0,8 Ом/квadrat до 2,2 Ом/квadrat, и оно может содержать эмалевое покрытие, которое или не содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, или, если оно содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, эмалевое покрытие проявляет коэффициент кристалличности менее 5, измеренный с помощью XRD, при этом коэффициент кристалличности представляет собой соотношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$.
- [121] Применение эмалевого покрытия, проявляющего коэффициент кристалличности менее 5, при этом коэффициент кристалличности представляет собой соотношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$, измеренное с помощью XRD, в вышеописанном эмалированном остеклении позволяет ограничить изменение удельного поверхностного сопротивления в диапазоне в пределах 35 % относительно значения удельного поверхностного сопротивления многослойного покрытия на стекле в отсутствие эмалевого покрытия, альтернативно в диапазоне в пределах 25 %.
- [122] Применение эмалевого покрытия, проявляющего коэффициент кристалличности менее 1, при этом коэффициент кристалличности представляет собой соотношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$, измеренное с помощью XRD, в вышеописанном эмалированном остеклении для ограничения изменения удельного поверхностного сопротивления в диапазоне в пределах 8 % относительно значения удельного поверхностного сопротивления многослойного покрытия на стекле в отсутствие эмалевого покрытия.
- [123] Применение эмалевого покрытия, не содержащего $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, как измерено с помощью XRD, в вышеописанном эмалированном остеклении для ограничения изменения удельного поверхностного сопротивления в диапазоне в пределах 5 % относительно значения удельного поверхностного сопротивления многослойного покрытия на стекле в отсутствие эмалевого покрытия.

ПРИМЕРЫ

- [124] Анализ методом XRD осуществляли с использованием аппарата D8 Advance от компании Bruker, снабженного программным обеспечением EVA от компании Bruker.
- [125] Измерение удельного поверхностного сопротивления проводили с использованием индукционных измерений с использованием стратометра G, не имеющего штырей, вступающих в контакт со слоями (от компании Nagy Instruments, Германия).
- [126] Альтернативным способом измерения удельного поверхностного сопротивления является способ испытаний с четырьмя зондами. Четыре тонких зонда (обычно с наконечниками, покрытыми Zn) размещают на плоской поверхности материала, подлежащего измерению, пропускают ток через два внешних электрода и измеряют плавающий потенциал на внутренней паре.

Образцы 1, 2 и 3, и сравнительный образец 1

- [127] Промышленные эмалевые покрытия 1, 2, 3 и 4 наносили на образцы прозрачного флоат-стекла размером 20x12 см с толщиной 2,1 мм, за счет чего получали эмалированные остекления после этапа обжига при 590 °С.
- [128] Примерный ряд остеклений 1, 2 и 3 с эмалевым покрытием каждого типа покрывали многослойным покрытием, содержащим 3 слоя серебра и 4 диэлектрических слоя, содержащих оксид цинка, при этом каждый слой серебра располагался между двумя диэлектрическими слоями, с нанесением с помощью PVD. После этой операции нанесения покрытия для всех образцов был предписан термический цикл при максимальной температуре 640 °С в течение 270 секунд, за счет чего был получен образец 1 (эмаль 1), образец 2 (эмаль 2) и сравнительный образец 1 (эмаль 3) соответственно.
- [129] Примерный ряд остекления 4 с эмалевым покрытием покрывали многослойным покрытием, содержащим 2 слоя серебра и 3 диэлектрических слоя, содержащих оксид цинка, при этом каждый слой серебра располагался между двумя диэлектрическими слоями, с нанесением с помощью PVD. После этой операции нанесения покрытия для всех образцов был предписан термический цикл с максимальной температурой 640 °С в течение 270 секунд, за счет чего был получен образец 3 (эмаль 4).
- [130] Качество образцов оценивали визуально уже после последнего термического цикла. Примеры 1, 2 и 3 проявляют однородный и равномерный цвет по всей их площади.

Сравнительный образец 1 имел внешний вид с неоднородностями и изменением цвета.

[131] Удельное поверхностное сопротивление измеряли в отношении различных образцов, и для каждого из типов эмали вычисляли среднее (2 образца на испытание). Результаты представлены в таблице 1.

[132] Образец 1, имеющий коэффициент кристалличности 1,5, имел смещение удельного поверхностного сопротивления, равное 19,8 %. Образец 2, имеющий коэффициент кристалличности 0,8, имел смещение удельного поверхностного сопротивления, равное 6,5 %. Образец 3, не содержащий $\text{V}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, имел смещение образец поверхностного сопротивления, равное 2,6 %. Сравнительный образец 1, имеющий коэффициент кристалличности 7,1, имел смещение удельного поверхностного сопротивления, равное 79,1 %.

ТАБЛИЦА 1

	Тип эмали	Коэффициент кристалличности (XRD)	Удельное поверхностное сопротивление покрытия на чистом стекле (Ом/квadrat)	Удельное поверхностное сопротивление покрытия на эмалированном остеклении (Ом/квadrat)	Смещение удельного поверхностного сопротивления (%)	Цвет
Образец 1	Промышленная эмаль 1	1,5	0,96	1,15	19,8	++
Образец 2	Промышленная эмаль 2	0,8	0,92	0,98	6,5	++
Образец 3	Промышленная эмаль 4	0	1,90	1,95	2,6	++
Сравнительный образец С1	Промышленная эмаль 3	7,1	0,86	1,54	79,1	0

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ предоставления эмалированного остекления, включающий последовательно по меньшей мере этапы
 - 1) предоставления листа стекла,
 - 2) осаждения состава эмалевого покрытия, содержащего по меньшей мере оксид висмута, оксид кремния и Cr_2CuO_4 , на по меньшей мере часть листа стекла,
 - 3) обжига эмалевого покрытия на остеклении при температуре от $500\text{ }^\circ\text{C}$ до $680\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием обожженного эмалевого покрытия на листе стекла,
 - 4) осаждения многослойного покрытия на остекление и на по меньшей мере часть обожженного эмалевого покрытия на остеклении с образованием листа стекла с покрытием,
 - 5) термической обработки листа стекла с покрытием при температуре от $550\text{ }^\circ\text{C}$ до $700\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием эмалированного остекления, содержащего эмалево покрытие и многослойное покрытие,отличающийся тем, что эмалево покрытие или не содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, или, если оно содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, эмалево покрытие проявляет коэффициент кристалличности менее 5, измеренный с помощью XRD, при этом коэффициент кристалличности представляет собой соотношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что температура обжига на этапе (3) находится в диапазоне от $550\text{ }^\circ\text{C}$ до $600\text{ }^\circ\text{C}$.
3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что температура термической обработки на этапе (5) находится в диапазоне от $600\text{ }^\circ\text{C}$ до $670\text{ }^\circ\text{C}$.
4. Способ по любому из пп. 1–3, отличающийся тем, что при наличии $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ эмалево покрытие проявляет коэффициент кристалличности менее 2.
5. Способ по любому из пп. 1–4, отличающийся тем, что при наличии $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ эмалево покрытие проявляет коэффициент кристалличности менее 1.

6. Способ по любому из пп. 1–5, отличающийся тем, что многослойное покрытие содержит по меньшей мере один функциональный слой, обладающий свойствами электрической проводимости.
7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что по меньшей мере один функциональный слой, обладающий свойствами электрической проводимости, выбран из металла или легированного оксида металла.
8. Способ по п. 6, отличающийся тем, что металл содержит по меньшей мере одно из серебра, золота, палладия, платины или их смеси.
9. Способ по п. 6, отличающийся тем, что многослойное покрытие содержит n металлических функциональных слоев и $n+1$ диэлектрических слоев, при этом каждый металлический функциональный слой расположен между двумя диэлектрическими слоями.
10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что n равно 1 или более.
11. Способ по любому из пп. 1–10, отличающийся тем, что многослойное покрытие содержит
 - основной диэлектрический слой, содержащий по меньшей мере основной диэлектрический нижний слой и основной диэлектрический верхний слой, имеющий состав, который отличается от состава основного диэлектрического нижнего слоя, при этом основной диэлектрический верхний слой содержит любой один из оксида цинка и смешанного оксида Zn и по меньшей мере один дополнительный материал X, в котором весовое отношение X/Zn в основном диэлектрическом верхнем слое составляет от 0,02 до 0,5, и в котором X представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, которая включает Sn, Al, Ga, In, Zr, Sb, Bi, Mg, Nb, Ta и Ti,
 - первый отражающий инфракрасное излучение слой, такой как серебро, золото, платина или их смеси,
 - первый барьерный слой,
 - центральный диэлектрический слой, содержащий по меньшей мере центральный диэлектрический нижний слой и центральный диэлектрический

верхний слой, имеющий состав, который отличается от состава центрального диэлектрического нижнего слоя, при этом центральный диэлектрический нижний слой находится в непосредственном контакте с первым барьерным слоем и центральным диэлектрическим верхним слоем; центральный диэлектрический верхний слой содержит любой один из оксида цинка и смешанного оксида Zn и по меньшей мере один дополнительный материал Y, в котором весовое отношение Y/Zn в основном диэлектрическом верхнем слое составляет от 0,02 до 0,5, и в котором Y представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, которая включает Sn, Al, Ga, In, Zr, Sb, Bi, Mg, Nb, Ta и Ti,

- второй отражающий инфракрасное излучение слой, такой как серебро, золото, платина или их смеси,
- второй барьерный слой,
- верхний диэлектрический слой.

12. Способ по любому из пп. 1–10, отличающийся тем, что многослойное покрытие содержит

- основной диэлектрический слой, содержащий по меньшей мере основной диэлектрический нижний слой и основной диэлектрический верхний слой, имеющий состав, который отличается от состава основного диэлектрического нижнего слоя, при этом основной диэлектрический верхний слой содержит любой один из оксида цинка и смешанного оксида Zn и по меньшей мере один дополнительный материал X, в котором весовое отношение X/Zn в основном диэлектрическом верхнем слое составляет от 0,02 до 0,5, и в котором X представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, которая включает Sn, Al, Ga, In, Zr, Sb, Bi, Mg, Nb, Ta и Ti,
- первый отражающий инфракрасное излучение слой, такой как серебро, золото, платина или их смеси,
- первый барьерный слой,
- второй диэлектрический слой, содержащий по меньшей мере второй диэлектрический нижний слой и второй диэлектрический верхний слой, имеющий состав, который отличается от состава второго диэлектрического нижнего слоя, при этом второй диэлектрический нижний слой находится в непосредственном контакте с первым барьерным слоем и вторым

диэлектрическим верхним слоем; второй диэлектрический верхний слой содержит любой один из оксида цинка и смешанного оксида Zn и по меньшей мере один дополнительный материал Y, в котором весовое отношение Y/Zn во втором диэлектрическом верхнем слое составляет от 0,02 до 0,5, и в котором Y представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, которая включает Sn, Al, Ga, In, Zr, Sb, Bi, Mg, Nb, Ta и Ti,

- второй отражающий инфракрасное излучение слой, такой как серебро, золото, платина или их смеси,
- второй барьерный слой,
- третий диэлектрический слой, содержащий по меньшей мере третий диэлектрический нижний слой и третий диэлектрический верхний слой, имеющий состав, который отличается от состава третьего диэлектрического нижнего слоя, при этом третий диэлектрический нижний слой находится в непосредственном контакте со вторым барьерным слоем и третьим диэлектрическим верхним слоем; третий диэлектрический верхний слой содержит любой один из оксида цинка и смешанного оксида Zn и по меньшей мере один дополнительный материал Y, в котором весовое отношение Y/Zn в третьем диэлектрическом верхнем слое составляет от 0,02 до 0,5, и в котором Y представляет собой один или несколько материалов, выбранных из группы, которая включает Sn, Al, Ga, In, Zr, Sb, Bi, Mg, Nb, Ta и Ti,
- третий отражающий инфракрасное излучение слой, такой как серебро, золото, платина или их смеси,
- третий барьерный слой,
- верхний диэлектрический слой.

13. Способ по п. 7, отличающийся тем, что оксид металла содержит по меньшей мере одно из оксида индия, оксида цинка или их смеси, необязательно легированной фтором, сурьмой, алюминием, галлием или гафнием.

14. Эмалированное остекление, содержащее по меньшей мере лист стекла, многослойное покрытие и эмалевое покрытие, в котором, при наличии $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, эмалевое покрытие проявляет коэффициент кристалличности менее 5, при этом коэффициент кристалличности представляет собой соотношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$, измеренное с помощью дифракционного рентгеновского анализа.

15. Эмалированное остекление, содержащее по меньшей мере лист стекла, многослойное покрытие и эмалевое покрытие, в котором эмалевое покрытие не содержит $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$.
16. Слоистое остекление, содержащее по меньшей мере одно эмалированное остекление по п. 14 или п. 15, термопластичный промежуточный слой и второе остекление.
17. Применение эмалированного остекления по п. 13 в качестве нагреваемого остекления для транспортных средств.
18. Применение эмалированного остекления по п. 13 в качестве нагреваемого окна.
19. Применение эмалевого покрытия, проявляющего коэффициент кристалличности менее 5, при этом коэффициент кристалличности представляет собой соотношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$, измеренное с помощью дифракционного рентгеновского анализа, в эмалированном остеклении по п. 14 для ограничения изменения удельного поверхностного сопротивления в диапазоне в пределах 35 % относительно значения удельного поверхностного сопротивления многослойного покрытия на стекле в отсутствие эмалевого покрытия.
20. Применение эмалевого покрытия, проявляющего коэффициент кристалличности менее 1, при этом коэффициент кристалличности представляет собой соотношение $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}/\text{Cr}_2\text{CuO}_4$, измеренное с помощью дифракционного рентгеновского анализа, в эмалированном остеклении по п. 14 для ограничения изменения удельного поверхностного сопротивления в диапазоне в пределах 8 % относительно значения удельного поверхностного сопротивления многослойного покрытия на стекле в отсутствие эмалевого покрытия.
21. Применение эмалевого покрытия, не содержащего $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, как измерено с помощью дифракционного рентгеновского анализа, в эмалированном остеклении по п. 15 для ограничения изменения удельного поверхностного сопротивления в диапазоне в пределах 5 % относительно значения удельного поверхностного

сопротивления многослойного покрытия на стекле в отсутствие эмалевого покрытия.