

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
28. August 2014 (28.08.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/127868 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C03C 17/00* (2006.01)    *C03C 27/10* (2006.01)  
*B32B 17/06* (2006.01)    *C08J 7/00* (2006.01)  
*C03C 17/34* (2006.01)    *G02B 1/11* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/077352

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Dezember 2013 (19.12.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
13155970.0    20. Februar 2013 (20.02.2013)    EP

(71) Anmelder: SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE  
[FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Erfinder: HAGEN, Jan; Kannheideweg 94, 53123 Bonn  
(DE). MANZ, Florian; Guaitastr. 25, 52064 Aachen (DE).

(74) Anwalt: LENDVAI, Tomas; Saint-Gobain Sekurit  
Deutschland GmbH & Co.KG, Glasstrasse 1, 52134  
Herzogenrath (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: PANEL WITH A COATING WHICH REFLECTS THERMAL RADIATION

(54) Bezeichnung : SCHEIBE MIT WÄRMESTRAHLUNG REFLEKTIERENDER BESCHICHTUNG

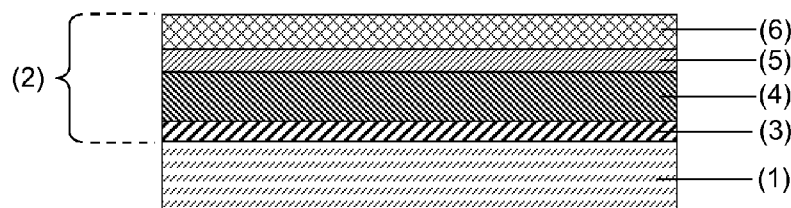


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a panel with a coating which reflects thermal radiation, comprising at least one substrate (1) and at least one thermal radiation-reflecting coating (2) at least on the interior-side surface of the substrate (1), wherein - the panel has a transmission in the visible spectrum range of less than 5%, and - starting from the substrate (1), the coating (2) at least comprises: - an adhesive layer (3) which contains at least one material with a refractive index of less than 1.8, - a functional layer (4) which contains at least one transparent electrically conductive oxide, - an optically high-refractive-index layer (5) which contains at least one material with a refractive index greater than or equal to 1.8, and - an optically low-refractive-index layer (6) which contains at least one material with a refractive index of less than 1.8.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung, umfassend mindestens ein Substrat (1) und mindestens eine Wärmestrahlung reflektierende Beschichtung (2) mindestens auf der innenraumseitigen Oberfläche des Substrats (1), wobei - die Scheibe eine Transmission im sichtbaren Spektralbereich kleiner als 5 % aufweist und - die Beschichtung (2) ausgehend vom Substrat (1) mindestens umfasst: - eine Haftschicht (3), welche zumindest ein Material mit einem Brechungsindex von kleiner als 1,8 enthält, - eine funktionelle Schicht (4), die zumindest ein transparentes, elektrisch leitfähiges Oxid enthält, - eine optisch hochbrechende Schicht (5), welche zumindest ein Material mit einem Brechungsindex von größer oder gleich 1,8 enthält, und - eine optisch niedrigbrechende Schicht (6), welche zumindest ein Material mit einem Brechungsindex von kleiner als 1,8 enthält.



WO 2014/127868 A1

### **Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung**

Die Erfindung betrifft eine Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Der Innenraum eines Kraftfahrzeugs kann sich im Sommer bei hohen Umgebungstemperaturen und intensiver direkter Sonneneinstrahlung stark erwärmen. Ist die Außentemperatur geringer als die Temperatur im Fahrzeuginnenraum, was insbesondere im Winter auftritt, so wirkt eine kalte Scheibe als Wärmesenke, die von den Insassen als unangenehm empfunden wird. Auch muss eine hohe Heizleistung der Klimaanlage bereitgestellt werden, um eine Auskühlung des Innenraums über die Fahrzeugscheiben zu vermeiden.

Wärmestrahlung reflektierende Beschichtungen (sogenannte Low-E-Beschichtungen) sind bekannt. Eine solche Beschichtung reflektiert einen erheblichen Teil der Sonnenstrahlung insbesondere im Infrarotbereich, was im Sommer zu einer verringerten Erwärmung des Fahrzeuginnenraums führt. Die Beschichtung verringert außerdem die Aussendung von langwelliger Wärmestrahlung einer erwärmten Scheibe in den Fahrzeuginnenraum hinein, wenn die Beschichtung auf der dem Fahrzeuginnenraum zugewandten Oberfläche einer Scheibe aufgebracht ist. Eine solche Beschichtung verringert außerdem bei niedrigen Außentemperaturen im Winter die Abstrahlung der Wärme des Innenraums in die äußere Umgebung.

Dem Fachmann sind eine Vielzahl von Wärmestrahlung reflektierenden Beschichtungen bekannt. Solche Beschichtungen können funktionelle Schichten aus Niob, Tantal, Nickel, Chrom, Zirkonium oder Legierungen daraus enthalten, wie beispielsweise in US7592068B2, US7923131B2 und WO2004076174A1 offenbart ist. Die Beschichtungen können auch funktionelle Schichten aus Silber bekannt, wie beispielsweise aus EP 877 006 B1, EP 1 047 644 B1 und EP 1 917 222 B1. Außerdem sind auch Beschichtungen mit funktionellen Schichten aus Indium-Zinn-Oxid bekannt, beispielsweise aus EP2141135A1, WO2010115558A1 und WO2011105991A1.

Aus ästhetischen oder thermischen Gründen kann es gewünscht sein, dass eine Fahrzeugscheibe eine verminderte Lichttransmission aufweist. Dies ist beispielsweise bei hinteren Seitenscheiben, Heckscheiben oder Dachscheiben häufig der Fall. Es ist

üblich, für solche Scheiben getönte Gläser zu verwenden. Stark getönte Gläser haben jedoch den Nachteil eines hohen innenraumseitigen Reflexionsgrades im Vergleich zum Transmissionsgrad. Während von außen die geringere Transmission für eine gewünschte Erhöhung der Privatsphäre sorgt, verschlechtert sich der optische Eindruck für die Fahrzeuginsassen. Die Wahrnehmung der äußeren Umgebung für die Insassen wird gestört, insbesondere wenn der innenraumseitige Reflexionsgrad größer als der Transmissionsgrad ist. Zudem können zu starke Reflexionen für die Insassen störend oder irritierend wirken. Ist die innenraumseitige Oberfläche der Scheibe mit einer Wärmestrahlung reflektierenden Beschichtung versehen, so kann die Reflexion nicht durch herkömmliche Antireflexionsbeschichtungen einfach vermindert werden, weil die beiden Beschichtungen in der Regel optisch nicht aufeinander abgestimmt und daher nicht einfach zu kombinieren sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine verbesserte Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen. Die Scheibe soll bei geringer Lichttransmission eine verminderte innenraumseitige Reflexion aufweisen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird erfindungsgemäß durch eine Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungen gehen aus den Unteransprüchen hervor.

Die erfindungsgemäße Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung, umfasst mindestens ein Substrat und mindestens eine Wärmestrahlung reflektierende Beschichtung mindestens auf der innenraumseitigen Oberfläche des Substrats, wobei die Scheibe eine Transmission im sichtbaren Spektralbereich von kleiner als 5 % aufweist und wobei die Beschichtung ausgehend vom Substrat mindestens

- eine Haftsicht, welche zumindest ein Material mit einem Brechungsindex von kleiner als 1,8 enthält,
- eine funktionelle Schicht, die zumindest ein transparentes, elektrisch leitfähiges Oxid (TCO) enthält,
- eine optisch hochbrechende Schicht, welche zumindest ein Material mit einem Brechungsindex von größer oder gleich 1,8 enthält, und
- eine optisch niedrigbrechende Schicht, welche zumindest ein Material mit einem Brechungsindex von kleiner als 1,8 enthält, umfasst.

Die erfindungsgemäße Scheibe ist dafür vorgesehen, in einer Öffnung, beispielsweise eines Fahrzeugs oder eines Gebäudes, den Innenraum gegenüber der äußeren Umgebung abzutrennen. Die Oberfläche, die dafür vorgesehen ist, in Einbaulage der Scheibe dem Innenraum zugewandt zu sein, wird im Sinne der Erfindung als innenraumseitige Oberfläche bezeichnet. Die erfindungsgemäße Beschichtung ist erfindungsgemäß auf der innenraumseitigen Oberfläche des Substrats angeordnet. Das ist besonders vorteilhaft im Hinblick auf den thermischen Komfort im Innenraum. Die erfindungsgemäße Beschichtung kann dabei bei hohen Außentemperaturen und Sonneneinstrahlung besonders effektiv die von der gesamten Scheibe in Richtung des Innenraums abgestrahlte Wärmestrahlung zumindest teilweise reflektieren. Bei niedrigen Außentemperaturen kann die erfindungsgemäße Beschichtung effektiv die aus dem Innenraum abgestrahlte Wärmestrahlung reflektieren und somit die Wirkung der kalten Scheibe als Wärmesenke verringern.

Der große Vorteil der Erfindung liegt in der Verbindung einer Scheibe mit sehr geringer Lichttransmission und der erfindungsgemäßen Wärmestrahlung reflektierenden Beschichtung. Die geringe Lichttransmission der Scheibe wird typischerweise durch ein getöntes Substrat und/oder getönte mit dem Substrat verbundene Schichten (beispielsweise eine weitere Scheibe und eine Polymerfolie in einem Verbundglas) erreicht. Eine solche Scheibe weist an sich einen hohen innenraumseitigen Reflexionsgrad auf. Von Personen, die sich in dem von der Scheibe begrenzten Innenraum befinden, wird die ausgeprägte Reflexion häufig als störend oder sogar irritierend wahrgenommen. Dies gilt insbesondere dann, wenn der innenraumseitige Reflexionsgrad größer ist als der Transmissionsgrad, wodurch die Wahrnehmung der äußeren Umgebung gestört oder verhindert wird. Es hat sich überraschend gezeigt, dass die erfindungsgemäße Beschichtung neben der Wärmestrahlung reflektierenden Wirkung auf eine reflexionsmindernde Wirkung aufweist. Durch die erfindungsgemäße Beschichtung wird der innenraumseitige Reflexionsgrad vorteilhaft vermindert und das Verhältnis des Transmissionsgrads zum innenraumseitigen Reflexionsgrad vorteilhaft erhöht.

Die erfindungsgemäße Wärmestrahlung reflektierende Beschichtung ist ein Schichtaufbau, welcher zumindest die folgenden Schichten umfasst:

- die erfindungsgemäße Haftschicht,

- oberhalb der Haftschicht die erfindungsgemäße funktionelle Schicht,
- oberhalb der funktionellen Schicht die erfindungsgemäße optisch hochbrechende Schicht und
- oberhalb der optisch hochbrechende Schicht die erfindungsgemäße optisch niedrigbrechende Schicht.

Ist eine erste Schicht oberhalb einer zweiten Schicht angeordnet, so bedeutet dies im Sinne der Erfindung, dass die erste Schicht weiter vom Substrat entfernt angeordnet ist als die zweite Schicht. Ist eine erste Schicht unterhalb einer zweiten Schicht angeordnet ist, so bedeutet dies im Sinne der Erfindung, dass die zweite Schicht weiter vom Substrat entfernt angeordnet ist als die erste Schicht.

Ist eine erste Schicht oberhalb oder unterhalb einer zweiten Schicht angeordnet, so bedeutet dies im Sinne der Erfindung nicht notwendigerweise, dass sich die erste und die zweite Schicht in direktem Kontakt miteinander befinden. Es können eine oder mehrere weitere Schichten zwischen der ersten und der zweiten Schicht angeordnet sein, sofern dies nicht explizit ausgeschlossen wird.

Die oberste Schicht der Beschichtung ist im Sinne der Erfindung diejenige Schicht, welche den größten Abstand zum Substrat aufweist. Die unterste Schicht der Beschichtung ist im Sinne der Erfindung diejenige Schicht, welche den geringsten Abstand zum Substrat aufweist.

Enthält eine Schicht oder ein sonstiges Element zumindest ein Material, so schließt das im Sinne der Erfindung den Fall ein, dass die Schicht aus dem Material besteht.

Oxide und Nitride können grundsätzlich stöchiometrisch, unterstöchiometrisch oder überstöchiometrisch in Bezug auf den Sauerstoffgehalt beziehungsweise Stickstoffgehalt sein.

Die angegebenen Werte für Brechungsindizes sind bei einer Wellenlänge von 550 nm gemessen.

Die innenraumseitige Emissivität der erfindungsgemäßen Scheibe beträgt bevorzugt kleiner oder gleich 35%, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 25%, ganz besonders

bevorzugt kleiner oder gleich 20%. Mit innenraumseitiger Emissivität wird dabei das Maß bezeichnet, welches angibt, wie viel Wärmestrahlung die Scheibe in Einbaulage im Vergleich zu einem idealen Wärmestrahler (einem schwarzen Körper) in einen Innenraum, beispielsweise eines Gebäudes oder eines Fahrzeugs abgibt. Unter Emissivität wird im Sinne der Erfindung der normale Emissionsgrad bei 283 K nach der Norm EN 12898 verstanden.

Die erfindungsgemäße Scheibe weist bevorzugt eine Transmission im sichtbaren Spektralbereich von kleiner als 4 %, besonders bevorzugt kleiner als 3 % auf. Bei Scheiben mit einer so geringen Transmission wird der innenraumseitige Reflexionsgrad besonders vorteilhaft verringert.

Das Verhältnis  $T_L/R_L$  des innenraumseitigen Transmissionsgrads  $T_L$  im sichtbaren Spektralbereich zum innenraumseitigen Reflexionsgrad  $R_L$  im sichtbaren Spektralbereich beträgt bevorzugt größer oder gleich 0,6, besonders bevorzugt größer oder gleich 0,8, ganz besonders bevorzugt größer oder gleich 1 und insbesondere größer oder gleich 1,5. Das ist besonders vorteilhaft im Hinblick auf eine angenehme Wahrnehmung der äußeren Umgebung durch einen Betrachter im Innenraum.

Der innenraumseitige Transmissionsgrad beschreibt dabei den Anteil der Strahlung, welche von außen durch die Scheibe hindurch in den Innenraum dringt, an der von außen auf die Scheibe treffenden Strahlung im sichtbaren Spektralbereich. Der innenraumseitige Reflexionsgrad Anteil der Strahlung beschreibt den Anteil der Strahlung, welche in den Innenraum zurückreflektiert wird, an der vom Innenraum aus auf die Scheibe treffenden Strahlung im sichtbaren Spektralbereich.

Der Wert der erfindungsgemäßen Scheibe für den Gesamtenergieeintrag durch Sonnenstrahlung beträgt bevorzugt kleiner 50 %, besonders bevorzugt kleiner 40 %, ganz besonders bevorzugt kleiner 30 %, insbesondere kleiner 20 %. Dieser Wert ist dem Fachmann auch als TTS-Wert („total transmitted sun“) bekannt.

Der Flächenwiderstand der erfindungsgemäßen Beschichtung beträgt bevorzugt von 10 Ohm/Quadrat bis 50 Ohm/Quadrat, besonders bevorzugt von 15 Ohm/Quadrat bis 30 Ohm/Quadrat.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist die erfindungsgemäße Scheibe eine Verbundscheibe. Dabei ist das Substrat über zumindest eine thermoplastische Zwischenschicht mit einer Deckscheibe verbunden. Die Deckscheibe ist dafür vorgesehen, in Einbaulage der Verbundscheibe der äußeren Umgebung zugewandt zu sein, während das Substrat dem Innenraum zugewandt ist. Die erfindungsgemäße Beschichtung ist auf der von der Deckscheibe abgewandten Oberfläche des Substrats angeordnet, welche die innenraumseitige Oberfläche der Verbundscheibe ist.

Das Substrat und gegebenenfalls die Deckscheibe enthalten bevorzugt Glas, besonders bevorzugt Flachglas, Floatglas, Quarzglas, Borsilikatglas, Kalk-Natron-Glas oder Kunststoffe, vorzugsweise starre Kunststoffe, insbesondere Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyamid, Polyester, Polyvinylchlorid und / oder Gemische davon. Das Substrat und gegebenenfalls die Deckscheibe weisen bevorzugt eine Dicke von 1,0 mm bis 25 mm und besonders bevorzugt von 1,4 mm bis 4,9 mm auf.

Ist die erfindungsgemäße Scheibe eine Verbundscheibe, so enthält die thermoplastische Zwischenschicht bevorzugt thermoplastische Kunststoffe, beispielsweise Polyvinylbutyral (PVB), Ethylvinylacetat (EVA), Polyurethan (PU), Polyethylenterephthalat (PET) oder mehrere Schichten davon, bevorzugt mit Dicken von 0,3 mm bis 0,9 mm.

Die Scheibe weist erfindungsgemäß eine Transmission im sichtbaren Spektralbereich von kleiner oder gleich 5 % auf. Das Substrat ist dazu bevorzugt entsprechend getönt und/oder gefärbt. Ist die Scheibe eine Verbundscheibe, so können alternativ oder zusätzlich auch die Deckscheibe und/oder die thermoplastische Zwischenschicht gefärbt und/oder getönt sein. Im Falle einer Verbundscheibe weist das Substrat und die Deckscheibe bevorzugt jeweils eine Transmission im sichtbaren Spektralbereich von kleiner 35 %, besonders bevorzugt kleiner 30 % auf. Die thermoplastische Zwischenschicht weist bevorzugt eine Transmission von 20 % bis 80% auf, besonders bevorzugt von 20 % bis 70%, ganz besonders bevorzugt von 20 % bis 50%.

Die funktionelle Schicht weist reflektierende Eigenschaften gegenüber Wärmestrahlung, insbesondere Infrarotstrahlung auf, ist im sichtbaren Spektralbereich jedoch weitgehend transparent. Die funktionelle Schicht enthält erfindungsgemäß

zumindest ein transparentes, elektrisch leitfähiges Oxid (*transparent conductive oxide*, TCO). Der Brechungsindex des transparenten, elektrisch leitfähigen Oxids beträgt bevorzugt von 1,7 bis 2,3. Die funktionelle Schicht enthält bevorzugt zumindest Fluor-dotiertes Zinnoxid ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ), Antimon-dotiertes Zinnoxid ( $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ) und/oder Indium-Zinn-Oxid (ITO), besonders bevorzugt Indium-Zinn-Oxid (ITO). Damit werden besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Emissivität und der Biegsamkeit der erfindungsgemäßen Beschichtung erreicht.

Das Indium-Zinn-Oxid wird bevorzugt mittels magnetfeldunterstützter Kathodenzerstäubung mit einem Target aus Indium-Zinn-Oxid abgeschieden. Das Target enthält bevorzugt von 75 Gew. % bis 95 Gew. % Indiumoxid und von 5 Gew. % bis 25 Gew. % Zinnoxid sowie herstellungsbedingte Beimengungen. Die Abscheidung des Indium-Zinn-Oxids erfolgt bevorzugt unter einer Schutzgasatmosphäre, beispielsweise Argon. Dem Schutzgas kann auch ein geringer Anteil an Sauerstoff zugesetzt werden, beispielsweise um die Homogenität der funktionellen Schicht zu verbessern.

Das Target kann alternativ bevorzugt zumindest von 75 Gew. % bis 95 Gew. % Indium und von 5 Gew. % bis 25 Gew. % Zinn enthalten. Die Abscheidung des Indium-Zinn-Oxids erfolgt dann bevorzugt unter Zugabe von Sauerstoff als Reaktionsgas während der Kathodenzerstäubung.

Die funktionelle Schicht kann aber auch andere transparente, elektrisch leitfähige Oxide enthalten, beispielsweise Indium-Zink-Mischoxid (IZO), Gallium-dotiertes oder Aluminium-dotiertes Zinkoxid, Niobium-dotiertes Titanoxid, Cadmiumstannat und/oder Zinkstannat.

Die Dicke der funktionellen Schicht beträgt bevorzugt von 50 nm bis 150 nm, besonders bevorzugt von 60 nm bis 140 nm und ganz besonders bevorzugt von 70 nm bis 130 nm. In diesem Bereich für die Dicke der funktionellen Schicht wird einerseits ein vorteilhafte antireflektierende Wirkung und andererseits eine niedrige Emissivität erreicht.

Die optisch hochbrechende Schicht bewirkt insbesondere eine Anpassung der Reflexionsfarbe der erfindungsgemäßen Scheibe. Darüber hinaus kann durch die

optisch hochbrechende Schicht die Stabilität sowie die Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit der funktionellen Schicht verbessert werden. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die mit der Beschichtung versehene Scheibe einer Temperaturbehandlung, einem Biegeprozess und/oder einem Vorspannprozess unterzogen werden soll.

Der Brechungsindex des Materials der optisch hochbrechenden Schicht beträgt bevorzugt von 1,7 bis 2,3 und ist besonders bevorzugt größer oder gleich dem Brechungsindex des Materials der funktionellen Schicht. Dadurch werden vorteilhafte optische Eigenschaften der Beschichtung erreicht, insbesondere ein ästhetischer Farbeindruck.

Die optisch hochbrechende Schicht enthält bevorzugt zumindest ein Oxid oder Nitrid, besonders bevorzugt Wolframoxid, Nioboxid, Tantaloxid, Zirkoniumoxid, Hafniumoxid, Bismutoxid, Titanoxid, Siliziumnitrid, Zirkoniumnitrid, Hafniumnitrid, und/oder Aluminiumnitrid. Die optisch hochbrechende Schicht enthält besonders bevorzugt Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Damit werden besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Stabilität der Beschichtung und der optischen Eigenschaften erzielt. Das Siliziumnitrid kann Dotierungen aufweisen, beispielsweise Titan, Zirkonium, Bor, Hafnium und / oder Aluminium. Das Siliziumnitrid ist ganz besonders bevorzugt mit Aluminium dotiert ( $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Al}$ ) oder mit Zirkonium dotiert ( $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Zr}$ ) oder mit Bor dotiert ( $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{B}$ ). Das ist besonders vorteilhaft im Hinblick auf die optischen Eigenschaften und die Emissivität der Beschichtung sowie die Geschwindigkeit des Aufbringens der optisch hochbrechenden Schicht beispielsweise durch Kathodenzerstäubung.

Das Siliziumnitrid wird bevorzugt mittels magnetfeldunterstützter Kathodenzerstäubung abgeschieden mit einem Target, das zumindest Silizium enthält. Das Target zur Abscheidung einer Schicht enthaltend Aluminium-dotiertes Siliziumnitrid enthält bevorzugt von 80 Gew. % bis 95 Gew. % Silizium und von 5 Gew. % bis 20 Gew. % Aluminium sowie herstellungsbedingte Beimengungen. Das Target zur Abscheidung einer Schicht enthaltend Bor-dotiertes Siliziumnitrid enthält bevorzugt von 99,9990 Gew. % bis 99,9999 Gew. % Silizium und von 0,0001 Gew. % bis 0,001 Gew. % Bor sowie herstellungsbedingte Beimengungen. Das Target zur Abscheidung einer Schicht enthaltend Zirkonium-dotiertes Siliziumnitrid enthält bevorzugt von 60 Gew. % bis 90 Gew. % Silizium und von 10 Gew. % bis 40 Gew. % Zirkonium sowie

herstellungsbedingte Beimengungen. Die Abscheidung des Siliziumnitrids erfolgt bevorzugt unter Zugabe von Stickstoff als Reaktionsgas während der Kathodenzerstäubung.

Die Dicke der optisch hochbrechenden Schicht beträgt bevorzugt kleiner als 20 nm, besonders bevorzugt kleiner als 12 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 10 nm und insbesondere kleiner als 8 nm. Die Dicke der optisch hochbrechenden Schicht sollte mindestens 1 nm, bevorzugt mindestens 2 nm betragen. In diesem Bereich für die Dicke der optisch hochbrechenden Schicht werden besonders vorteilhafte antireflektierende Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtung erreicht. Die Dicke beträgt bevorzugt von 1 nm bis 20 nm, besonders bevorzugt von 2 nm bis 12 nm, ganz besonders bevorzugt von 2 nm bis 10 nm und insbesondere von 2 nm bis 8 nm.

Bei einer Temperaturbehandlung nach dem Aufbringen der erfindungsgemäßen Beschichtung kann das Siliziumnitrid teilweise oxidiert werden. Eine als  $\text{Si}_3\text{N}_4$  abgeschiedene Schicht enthält dann nach der Temperaturbehandlung  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$ , wobei der Sauerstoffgehalt typischerweise von 0 Atom-% bis 35 Atom-% beträgt.

Die Haftschicht führt zu einer dauerhaft stabilen Haftung der oberhalb der Haftschicht abgeschiedenen Schichten auf dem Substrat. Die Haftschicht verhindert weiter die Anreicherung von aus dem Substrat diffundierenden Ionen im Grenzbereich zur funktionellen Schicht, insbesondere von Natriumionen, falls das Substrat aus Glas besteht. Solche Ionen können zur Korrosion und zu einer geringen Haftung der funktionellen Schicht führen. Die Haftschicht ist daher besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Stabilität der funktionellen Schicht.

Die Haftschicht enthält bevorzugt zumindest ein Material mit einem Brechungsindex zwischen 1,5 und 1,8. Das Material der Haftschicht weist bevorzugt einen Brechungsindex im Bereich des Brechungsindex des Substrats auf. Die Haftschicht kann beispielsweise zumindest ein Oxid und/oder ein Nitrid enthalten, bevorzugt zumindest ein Oxid. Die Haftschicht enthält besonders bevorzugt Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ). Das ist besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Haftung der oberhalb der Haftungsschicht abgeschiedenen Schichten auf dem Substrat. Das Siliziumdioxid kann Dotierungen aufweisen, beispielsweise Fluor, Kohlenstoff, Stickstoff, Bor, Phosphor

und / oder Aluminium. Das Siliziumdioxid ist ganz besonders bevorzugt mit Aluminium dotiert ( $\text{SiO}_2\text{:Al}$ ), mit Bor dotiert ( $\text{SiO}_2\text{:B}$ ) oder mit Zirkonium dotiert ( $\text{SiO}_2\text{:Zr}$ ). Das ist besonders vorteilhaft im Hinblick auf die optischen Eigenschaften der Beschichtung sowie die Geschwindigkeit des Aufbringens der Haftschrift beispielsweise durch Kathodenzerstäubung.

Das Siliziumdioxid wird bevorzugt mittels magnetfeldunterstützter Kathodenzerstäubung mit einem Target abgeschieden, welches zumindest Silizium enthält. Das Target zur Abscheidung einer Haftschrift enthaltend Aluminium-dotiertes Siliziumdioxid enthält bevorzugt von 80 Gew. % bis 95 Gew. % Silizium und von 5 Gew. % bis 20 Gew. % Aluminium sowie herstellungsbedingte Beimengungen. Das Target zur Abscheidung einer Haftschrift enthaltend Bor-dotiertes Siliziumdioxid enthält bevorzugt von 99,9990 Gew. % bis 99,9999 Gew. % Silizium und von 0,0001 Gew. % bis 0,001 Gew. % Bor sowie herstellungsbedingte Beimengungen. Das Target zur Abscheidung einer Haftschrift enthaltend Zirkonium-dotiertes Siliziumdioxid enthält bevorzugt von 60 Gew. % bis 90 Gew. % Silizium und von 10 Gew. % bis 40 Gew. % Zirkonium sowie herstellungsbedingte Beimengungen. Die Abscheidung des Siliziumdioxids erfolgt bevorzugt unter Zugabe von Sauerstoff als Reaktionsgas während der Kathodenzerstäubung.

Die Dotierung der Haftschrift kann auch die Glätte der oberhalb der Haftschrift aufgebrachten Schichten verbessern. Eine hohe Glätte der Schichten ist besonders günstig bei Verwendung der erfindungsgemäßen Scheibe im Kraftfahrzeugbereich, da hierdurch eine unangenehme raue Haptik der Scheiben vermieden wird. Ist die erfindungsgemäße Scheibe eine Seitenscheibe, so kann sie mit geringer Reibung zu den Dichtlippen bewegt werden.

Die Haftschrift kann alternativ aber auch beispielsweise Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) enthalten.

Die Haftschrift weist bevorzugt eine Dicke von 10 nm bis 150 nm auf, besonders bevorzugt von 15 nm bis 50 nm, beispielsweise etwa 30 nm. Das ist besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Haftung der erfindungsgemäßen Beschichtung und die Vermeidung der Diffusion von Ionen vom Substrat in die funktionelle Schicht.

Unterhalb der Haftschrift kann auch eine zusätzliche optisch wirksame Schicht angeordnet sein, bevorzugt mit einer Dicke von 5 nm bis 40 nm. Beispielsweise kann die Haftschrift  $\text{SiO}_2$  enthalten und die zusätzliche optisch wirksame Schicht kann zumindest ein Oxid wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  und / oder  $\text{ZnSnO}_x$ , oder ein Nitrid wie  $\text{AlN}$  oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$  enthalten. Durch die optisch wirksame Schicht werden die antireflektierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtung vorteilhaft weiter verbessert. Außerdem ermöglicht die optisch wirksame Schicht eine verbesserte Anpassung der Farbwerte in Transmission bzw. Reflexion.

Die optisch niedrigbrechende Schicht ist entscheidend für die antireflektierende Wirkung der erfindungsgemäßen Beschichtung. Durch die optisch niedrigbrechende Schicht wird außerdem ein neutralerer Farbeindruck von reflektiertem und transmittiertem Licht erreicht und die Korrosionsbeständigkeit der funktionellen Schicht verbessert.

Die optisch niedrigbrechende Schicht kann beispielsweise zumindest ein Oxid und/oder ein Nitrid enthalten. Die optisch niedrigbrechende Schicht enthält bevorzugt zumindest ein Oxid, besonders bevorzugt zumindest Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ). Das ist besonders vorteilhaft im Hinblick auf die optischen Eigenschaften der Scheibe und die Korrosionsbeständigkeit der funktionellen Schicht. Das Siliziumdioxid kann Dotierungen aufweisen, beispielsweise Fluor, Kohlenstoff, Stickstoff, Bor, Phosphor und / oder Aluminium. Das Siliziumoxid ist ganz besonders bevorzugt mit Aluminium dotiert ( $\text{SiO}_2:\text{Al}$ ), mit Bor dotiert ( $\text{SiO}_2:\text{B}$ ) oder mit Zirkonium dotiert ( $\text{SiO}_2:\text{Zr}$ ). Damit werden besonders gute Ergebnisse erzielt.

Die optisch niedrigbrechende Schicht kann alternativ aber auch beispielsweise Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) enthalten.

Die optisch niedrigbrechende Schicht weist bevorzugt eine Dicke von 40 nm bis 130 nm auf, besonders bevorzugt von 50 nm bis 120 nm, ganz besonders bevorzugt von 60 nm bis 110 nm und insbesondere von 70 nm bis 100 nm. Das ist besonders vorteilhaft im Hinblick auf eine geringe Reflexion und eine hohe Transmission von sichtbarem Licht sowie die Einstellung eines gezielten Farbeindrucks der Scheibe und die Korrosionsbeständigkeit der funktionellen Schicht. In diesem Bereich für die Dicke

der optisch niedrigbrechenden Schicht werden besonders vorteilhafte antireflektierende Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtung erreicht.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist oberhalb der optisch hochbrechenden Schicht eine Abdeckschicht angeordnet. Die Abdeckschicht schützt die erfindungsgemäße Beschichtung vor Beschädigungen, insbesondere vor Verkratzen. Die Abdeckschicht enthält bevorzugt zumindest ein Oxid, besonders bevorzugt zumindest  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  und / oder  $\text{CeO}_2$ . Die Dicke der Abdeckschicht beträgt bevorzugt von 2 nm bis 50 nm, besonders bevorzugt von 5 nm bis 20 nm. Damit werden besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Kratzfestigkeit erzielt.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung ist unterhalb der Haftschrift keine Schicht angeordnet mit einem Brechungsindex größer als der Brechungsindex der Haftschrift und ist oberhalb der optisch niedrigbrechenden Schicht keine Schicht angeordnet mit einem Brechungsindex größer als der Brechungsindex der optisch niedrigbrechenden Schicht. Das ist besonders vorteilhaft im Hinblick auf die optischen Eigenschaften der Scheibe und einen einfachen Schichtaufbau.

Die erfindungsgemäße Scheibe kann plan oder leicht oder stark in einer Richtung oder in mehreren Richtungen des Raumes gebogen. Solche gebogenen Scheiben treten insbesondere für Verglasungen im Fahrzeugbereich auf. Typische Krümmungsradien der gebogenen Scheiben liegen im Bereich von etwa 10 cm bis etwa 40 m. Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäße Beschichtung besonders dafür geeignet ist, einen Biegeprozess ohne Beschädigungen wie beispielsweise Risse zu überstehen.

Die erfindungsgemäße Beschichtung kann ganzflächig auf die Oberfläche des Substrates aufgebracht sein. Die Oberfläche des Substrats kann aber auch beschichtungsfreie Bereiche aufweisen. Die Oberfläche des Substrats kann beispielsweise einen umlaufenden beschichtungsfreien Randbereich und / oder einen beschichtungsfreien Bereich, welcher als Datenübertragungsfenster oder Kommunikationsfenster dient, aufweisen. Die Scheibe ist in dem beschichtungsfreien Bereich für elektromagnetische und insbesondere infrarote Strahlung durchlässig.

Ist die erfindungsgemäße Scheibe eine Verbundscheibe, so ist in einer vorteilhaften Ausgestaltung auf der der Deckscheibe zugewandten Oberfläche des Substrats, auf der dem Substrat zugewandten Oberfläche der Deckscheibe oder auf einer Trägerfolie in der thermoplastischen Zwischenschicht eine Sonnenschutzbeschichtung aufgebracht. Die Sonnenschutzbeschichtung ist dort vorteilhaft vor Korrosion und mechanischer Beschädigung geschützt. Die Sonnenschutzbeschichtung umfasst bevorzugt zumindest eine metallische Schicht auf Basis von Silber oder einer silberhaltigen Legierung mit einer Dicke von 5 nm bis 25 nm. Besonders gute Ergebnisse werden mit zwei oder drei funktionellen Schichten erzielt, die durch dielektrische Schichten mit Dicken von 10 nm bis 100 nm voneinander getrennt sind. Die Sonnenschutzbeschichtung reflektiert Anteile der einfallenden Sonnenstrahlung außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs, insbesondere im infraroten Spektralbereich. Durch die Sonnenschutzbeschichtung wird die Aufheizung des Innenraums durch direkte Sonneneinstrahlung verringert. Zudem verringert die Sonnenschutzbeschichtung die Erwärmung der in Einfallsrichtung der Sonnenstrahlung hinter der Sonnenschutzbeschichtung angeordneten Elemente der Verbundscheibe und damit die von der Verbundscheibe ausgesandte Wärmestrahlung. Durch die Kombination der Sonnenschutzbeschichtung mit der erfindungsgemäßen Beschichtung zur Reflexion von Wärmestrahlung wird der thermische Komfort im Innenraum vorteilhaft weiter verbessert.

Die Erfindung umfasst weiter ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung, wobei auf die innenraumseitige Oberfläche eines Substrats nacheinander zumindest

- (a) eine Haftsicht (3), welche zumindest ein Material mit einem Brechungsindex von kleiner als 1,8 enthält,
  - (b) eine funktionelle Schicht (4), die zumindest ein transparentes, elektrisch leitfähiges Oxid (TCO) enthält,
  - (c) eine optisch hochbrechende Schicht (5), welche zumindest ein Material mit einem Brechungsindex von größer oder gleich als 1,8 enthält, und
  - (d) eine optisch niedrigbrechende Schicht (6), welche zumindest ein Material mit einem Brechungsindex von kleiner als 1,8 enthält,
- aufgebracht werden.

Die einzelnen Schichten werden durch an sich bekannte Verfahren abgeschieden, bevorzugt durch magnetfeldunterstützte Kathodenzerstäubung. Das ist besonders vorteilhaft im Hinblick auf eine einfache, schnelle, kostengünstige und gleichmäßige Beschichtung des Substrats. Die Kathodenzerstäubung erfolgt in einer Schutzgasatmosphäre, beispielsweise aus Argon, beziehungsweise in einer Reaktivgasatmosphäre, beispielsweise durch Zugabe von Sauerstoff oder Stickstoff.

Die einzelnen Schichten können aber auch durch andere, dem Fachmann bekannte Verfahren aufgebracht werden, beispielsweise durch Aufdampfen oder chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition, CVD), durch Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition, ALD), durch plasmagestützte Gasphasenabscheidung (PECVD) oder durch nasschemische Verfahren.

Die Scheibe wird bevorzugt nach dem Aufbringen der Wärmestrahlung reflektierenden Beschichtung einer Temperaturbehandlung unterzogen. Dabei wird das Substrat mit der erfindungsgemäßen Beschichtung auf eine Temperatur von mindestens 200°C, besonders bevorzugt mindestens 300°C erhitzt. Durch die Temperaturbehandlung wird insbesondere die Kristallinität der funktionellen Schicht verbessert. Die Temperaturbehandlung verringert insbesondere den Flächenwiderstand der Beschichtung, was zu einer verringerten Emissivität und verbesserten reflektierenden Eigenschaften gegenüber Wärmestrahlung führt. Außerdem werden die optischen Eigenschaften der Scheibe deutlich verbessert.

In einer vorteilhaften Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Temperaturbehandlung im Rahmen eines Biegeprozesses. Dabei wird das Substrat mit der erfindungsgemäßen Beschichtung im erhitzten Zustand in eine oder mehrere Richtungen des Raumes gebogen. Die Temperatur, auf die das Substrat erhitzt wird, beträgt bevorzugt von 500°C bis 700°C. Es ist ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtung zur Reflexion von Wärmestrahlung, dass sie einem solchen Biegeprozess unterzogen werden kann, ohne dabei beschädigt zu werden. Die erfindungsgemäße Abdunklungsschicht wird während des Biegeprozesses nicht beschädigt, beispielsweise durch Risse

Natürlich können zeitlich vor oder nach dem Biegeprozess weitere Temperaturbehandlungsschritte erfolgen. Eine Temperaturbehandlung kann alternativ auch mittels Laserstrahlung durchgeführt werden.

Das Substrat kann in einer vorteilhaften Ausführung nach der Temperaturbehandlung und gegebenenfalls nach dem Biegen mit einer Vorspannung oder Teilvorspannung versehen werden. Dazu wird das Substrat in an sich bekannter Weise geeignet abgekühlt. Ein vorgespanntes Substrat weist typischerweise Oberflächendruckspannungen von mindestens 69 MPa auf. Ein teilvorgespanntes Substrat weist typischerweise Oberflächendruckspannungen von 24 MPa bis 52 MPa auf. Ein vorgespanntes Substrat eignet sich als Einscheibensicherheitsglas beispielsweise als Seitenscheibe oder Heckscheibe eines Kraftfahrzeugs.

In einer vorteilhaften Ausführung der Erfindung wird das Substrat nach dem Aufbringen der Beschichtung über zumindest eine thermoplastische Zwischenschicht mit einer Deckscheibe zu einer Verbundscheibe verbunden. Prinzipiell kann das Substrat auch zuerst mit der Deckscheibe verbunden und anschließend mit der Beschichtung versehen werden.

Die Erfindung umfasst weiter die Verwendung der erfindungsgemäßen Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung in Gebäuden, als Einbauteil in Möbeln und Geräten oder in Fortbewegungsmitteln für den Verkehr auf dem Lande, in der Luft oder zu Wasser, insbesondere in Zügen, Schiffen und Kraftfahrzeugen beispielsweise als Heckscheibe, Seitenscheibe und / oder Dachscheibe.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer Zeichnung und Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die Zeichnung ist eine schematische Darstellung und nicht maßstabsgetreu. Die Zeichnung schränkt die Erfindung in keiner Weise ein.

Es zeigen:

- Fig. 1 einen Querschnitt durch eine Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung,
- Fig. 2 einen Querschnitt durch eine weitere Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung,
- Fig. 3 einen Querschnitt durch eine weitere Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Scheibe als Verbundscheibe,
- Fig. 4 ein Diagramm des Verhältnisses  $T_L/R_L$  in Abhängigkeit von der Dicke der Haftschicht,
- Fig. 5 ein Diagramm des Verhältnisses  $T_L/R_L$  in Abhängigkeit von der Dicke der funktionellen Schicht,
- Fig. 6 ein Diagramm des Verhältnisses  $T_L/R_L$  in Abhängigkeit von der Dicke der optisch hochbrechenden Schicht,
- Fig. 7 ein Diagramm des Verhältnisses  $T_L/R_L$  in Abhängigkeit von der Dicke der optisch niedrigbrechenden Schicht und
- Fig. 8 ein detailliertes Flussdiagramm einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 1 zeigt einen Querschnitt durch eine Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Scheibe mit dem Substrat 1 und der Wärmestrahlung reflektierenden Beschichtung 2. Das Substrat 1 enthält beispielsweise getöntes Kalk-Natron-Glas und weist eine Dicke von 6 mm auf. Die Beschichtung 2 umfasst eine Haftschicht 3, eine funktionelle Schicht 4, eine optisch hochbrechende Schicht 5 und eine optisch niedrigbrechende Schicht 6. Die Schichten sind in der angegebenen Reihenfolge mit wachsendem Abstand zum Substrat 1 angeordnet.

Die Haftschicht 3 besteht beispielsweise aus Aluminium-dotiertem Siliziumoxid und weist eine Dicke von 30 nm auf. Die funktionelle Schicht 4 besteht beispielsweise aus Indium-Zinnoxid (ITO) und weist eine Dicke von 130 nm auf. Die optisch hochbrechende Schicht 5 besteht beispielsweise aus Aluminium-dotiertem Siliziumnitrid und weist eine Dicke von 5 nm auf. Die optisch niedrigbrechende Schicht

6 besteht beispielsweise aus Aluminium-dotiertem Siliziumoxid und weist eine Dicke von 70 nm auf.

Die einzelnen Schichten der Beschichtung 2 wurden durch magnetfeldunterstützte Kathodenstrahlerstäubung abgeschieden. Das Target zur Abscheidung der Haftschrift 3 und der optisch niedrigbrechende Schicht 6 enthielt 92 Gew. % Silizium und 8 Gew. % Aluminium. Die Abscheidung erfolgte unter Zugabe von Sauerstoff als Reaktionsgas während der Kathodenzerstäubung. Das Target zur Abscheidung der funktionellen Schicht 4 enthielt 90 Gew. % Indiumoxid und 10 Gew. % Zinnoxid. Die Abscheidung erfolgte unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von kleiner 1 %. Das Target zur Abscheidung der optisch hochbrechenden Schicht 5 enthielt 92 Gew. % Silizium und 8 Gew. % Aluminium. Die Abscheidung erfolgte unter Zugabe von Stickstoff als Reaktionsgas während der Kathodenzerstäubung.

Fig. 2 zeigt einen Querschnitt durch eine weitere Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Scheibe mit dem Substrat 1 und der Wärmestrahlung reflektierenden Beschichtung 2. Die Beschichtung 2 ist wie in Figur 1 ausgestaltet mit der Haftschrift 3, der funktionellen Schicht 4, der optisch hochbrechenden Schicht 5 und der optisch niedrigbrechenden Schicht 6. Oberhalb der optisch niedrigbrechenden Schicht 6 ist eine Abdeckschicht 7 angeordnet. Die Abdeckschicht enthält  $\text{TiO}_2$  und weist eine Dicke von 10 nm auf. Durch die Abdeckschicht wird die Beschichtung 2 vorteilhaft vor mechanischer Beschädigung, insbesondere vor Verkratzen geschützt.

Fig. 3 zeigt einen Querschnitt durch eine erfindungsgemäße Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung 2 als Verbundscheibe. Das Substrat 1 ist über eine thermoplastische Zwischenschicht 9 mit einer Deckscheibe 8 verbunden. Die Verbundscheibe ist als Dachscheibe für ein Kraftfahrzeug vorgesehen. Die Verbundscheibe ist gebogen, wie es für Scheiben im Automobilbereich üblich ist. In Einbaulage der Verbundscheibe ist die Deckscheibe 8 der äußeren Umgebung und das Substrat 1 dem Fahrzeuginnenraum zugewandt. Die innenraumseitige Oberfläche des Substrats 1, welche von der Deckscheibe 8 und der thermoplastischen Zwischenschicht 9 abgewandt ist, ist mit der erfindungsgemäßen Beschichtung 2 versehen. Die Substrat 1 und die Deckscheibe 8 bestehen aus Kalk-Natron-Glas und

weisen jeweils eine Dicke von 2,1 mm auf. Die thermoplastische Zwischenschicht 9 enthält getöntes Polyvinylbutyral (PVB) und weist eine Dicke von 0,76 mm auf.

Das Substrat 1, die Deckscheibe 8 und die thermoplastische Zwischenschicht 9 sind getönt. Das Substrat 1 und die Deckscheibe 9 weisen beispielsweise jeweils eine Transmission im sichtbaren Spektralbereich von 27 % auf, die thermoplastische Zwischenschicht 8 weist beispielsweise eine Transmission von 23 % auf. Die Verbundscheibe weist ohne die Beschichtung 2 eine innenraumseitige Transmission  $T_L$  im sichtbaren Spektralbereich von 2,3 % und eine innenraumseitige Reflexion  $R_L$  von 4,4% auf. Das Verhältnis  $T_L/R_L$  beträgt ohne die Beschichtung 2 0,5. Die erfindungsgemäße Wärmestrahlung reflektierende Beschichtung 2 verbessert überraschenderweise nicht nur den thermischen Komfort im Inneren des Kraftfahrzeugs, sondern wirkt auch als Antireflexionsbeschichtung. Die innenraumseitige Reflexion wird  $R_L$  durch die Beschichtung 2 auf 2,0% herabgesetzt. Das Verhältnis  $T_L/R_L$  wird durch die Beschichtung 2 auf 1,1 erhöht. Durch die Beschichtung 2 können Personen im Fahrzeuginnenraum die äußere Umgebung besser wahrnehmen und werden weniger durch Reflexionen gestört.

Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 und Fig. 7 zeigen Ergebnisse von Simulationen des Verhältnisses  $T_L/R_L$  des Transmissionsgrads  $T_L$  im sichtbaren Spektralbereich zum Reflexionsgrad  $R_L$  im sichtbaren Spektralbereich. Je größer das Verhältnis  $T_L/R_L$  ist, desto weniger ausgeprägt sind störende innenraumseitige Reflexionen und desto angenehmer ist der optische Eindruck von der Scheibe. In Fig. 4 ist das Verhältnis  $T_L/R_L$  in Abhängigkeit von der Dicke der Haftschrift 3 dargestellt. In Fig. 5 ist das Verhältnis  $T_L/R_L$  in Abhängigkeit von der Dicke der funktionellen Schicht 4 dargestellt. In Fig. 6 ist das Verhältnis  $T_L/R_L$  in Abhängigkeit von der Dicke der optisch hochbrechenden Schicht 5 dargestellt. In Fig. 7 ist das Verhältnis  $T_L/R_L$  in Abhängigkeit von der Dicke der optisch niedrigbrechenden Schicht 6 dargestellt.

Die Simulationen gehen von dem grundsätzlichen Schichtaufbau aus, dessen Schichtenfolge mit Materialien und Schichtdicken in Tabelle 1 dargestellt sind. Es wurde jeweils eine der Schichtdicken variiert, die übrigen Schichtdicken entsprachen den Werten in Tabelle 1. Die Gesamtheit aus Substrat 1, thermoplastischer Zwischenschicht 8 und Deckglas 9 hatte ohne die Beschichtung 2 eine Transmission  $T_L$  von etwa 4,2 %.

Zum Vergleich ist in den Figuren das Verhältnis  $T_L/R_L$  ohne die Beschichtung 2 dargestellt. Die Werte sind jeweils für zwei verschiedene Beobachtungswinkel  $\alpha$  angegeben. Der Winkel  $\alpha$  ist dabei der Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung (Verbindungsline zwischen Beobachter und Scheibe) und der Flächennormalen der Scheibe.

Tabelle 1

Bezugszeichen	Material	Dicke	
6	2	SiO <sub>2</sub> :Al	70 nm
5		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :Al	10 nm
4		ITO	130 nm
3		SiO <sub>2</sub> :Al	30 nm
1	Glas	2,1 mm	
8	PVB	0,76 mm	
9	Glas	3,15 mm	

Die absoluten Werte für das Verhältnis  $T_L/R_L$  hängen von der Transmission durch Scheibe ab. Eine geringere Transmission bei gleichbleibender Reflexion führt zu geringerem Verhältnis  $T_L/R_L$ . Das bedeutet, dass die gleiche Beschichtung 2 auf einer Scheibe mit geringerer Transmission zu einem geringeren Verhältnis  $T_L/R_L$  führt als auf einer Scheibe mit höherer Transmission. Die qualitative Abhängigkeit des Verhältnisses  $T_L/R_L$  ist jedoch von der Transmission der Scheibe unabhängig und kann den Figuren entnommen werden.

Aus Fig. 4 ist ersichtlich, dass das Verhältnis  $T_L/R_L$  keine deutliche Abhängigkeit von der Dicke der Haftschrift 3 aufweist. Die Dicke der Haftschrift 3 beeinflusst die antireflektierenden Eigenschaften der Beschichtung 2 also kaum. Die Dicke der Haftschrift 3 kann daher auf Grundlage der haftvermittelnden Eigenschaften und der Barrierewirkung gegenüber diffundierenden Ionen ausgewählt werden. Es hat sich gezeigt, dass mit einer Haftschrift mit einer Dicke von 10 nm bis 150 nm, bevorzugt von 15 nm bis 50 nm besonders gute Ergebnisse erzielt werden.

Aus Fig. 5 ist ersichtlich, dass die Dicke der funktionellen Schicht 4 einen deutlichen Einfluss auf die antireflektierenden Eigenschaften der Beschichtung 2 und damit auf das Verhältnis  $T_L/R_L$  hat. Das Maximum für das Verhältnis  $T_L/R_L$  wird bei einer Dicke von etwa 100 nm erreicht. Um die Wärmestrahlung reflektierende Wirkung zu verbessern, kann jedoch eine dickere funktionelle Schicht 4 gewünscht sein. Es hat sich gezeigt, dass für Dicken der funktionellen Schicht 4 von 50 nm bis 150 nm, bevorzugt von 60 nm bis 140 nm, besonders bevorzugt von 70 nm bis 130 nm ein guter Kompromiss zwischen dem Verhältnis  $T_L/R_L$  und der Wärmestrahlung reflektierenden Wirkung erreicht wird.

Aus Fig. 6 ist ersichtlich, dass die Dicke der optisch hochbrechenden Schicht 5 einen deutlichen Einfluss auf die antireflektierenden Eigenschaften der Beschichtung 2 und damit auf das Verhältnis  $T_L/R_L$  hat. Das Verhältnis  $T_L/R_L$  wird größer, je dünner die optisch hochbrechende Schicht 5 ausgebildet ist. Bei einer Dicke von kleiner als 20 nm ist das Verhältnis  $T_L/R_L$  größer als bei der Scheibe ohne Beschichtung 2. Besonders gute Ergebnisse werden für eine Dicke der optisch hochbrechenden Schicht 5 von kleiner als 12 nm, bevorzugt kleiner als 10 nm, besonders bevorzugt kleiner als 8 nm erreicht. Damit die optisch hochbrechenden Schicht 5 die funktionelle Schicht 4 dennoch effektiv vor Korrosion und Oxidation schützen kann, sollte sie eine Dicke von mindestens 1 nm, bevorzugt mindestens 2 nm aufweisen.

Aus Fig. 7 ist ersichtlich, dass die Dicke der optisch niedrigbrechenden Schicht 6 einen deutlichen Einfluss auf die antireflektierenden Eigenschaften der Beschichtung 2 und damit auf das Verhältnis  $T_L/R_L$  hat. Bei einer Dicke von etwa 40 nm bis 130 nm ist das Verhältnis  $T_L/R_L$  größer als bei der Scheibe ohne Beschichtung 2. Besonders gute Ergebnisse werden für eine Dicke der optisch niedrigbrechenden Schicht 6 von 50 nm bis 120 nm, bevorzugt von 60 nm bis 110 nm, besonders bevorzugt von 70 nm bis 100 nm erreicht.

Durch die erfindungsgemäße Beschichtung 2 wird nicht nur eine Wärmestrahlung reflektierende Wirkung erzielt, sondern außerdem auch eine antireflektierende Wirkung. Wird die Beschichtung 2 auf eine Scheibe mit geringer Lichttransmission aufgebracht, so vermindert sie störende und irritierende innenraumseitige Reflexionen. Die antireflektierende Wirkung ist auch bei schrägem Lichteinfall noch stark ausgeprägt. Diese Ergebnisse waren für den Fachmann unerwartet und überraschend.

Fig. 8 zeigt ein Flussdiagramm eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung 2.

Bezugszeichenliste:

- (1) Substrat
- (2) Wärmestrahlung reflektierende Beschichtung
- (3) Haftschicht
- (4) funktionelle Schicht
- (5) optisch hochbrechende Schicht
- (6) optisch niedrigbrechende Schicht
- (7) Abdeckschicht
- (8) Deckscheibe
- (9) thermoplastische Zwischenschicht

### Patentansprüche

1. Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung zur Abtrennung eines Innenraum gegenüber einer äußeren Umgebung, umfassend mindestens ein Substrat (1) und mindestens eine Wärmestrahlung reflektierende Beschichtung (2) mindestens auf der innenraumseitigen Oberfläche des Substrats (1), wobei
  - die Scheibe eine Transmission im sichtbaren Spektralbereich kleiner als 5 % aufweist und
  - die Beschichtung (2) ausgehend vom Substrat (1) mindestens umfasst:
    - eine Haftschrift (3), welche zumindest ein Material mit einem Brechungsindex von kleiner als 1,8 enthält,
    - eine funktionelle Schicht (4), die zumindest ein transparentes, elektrisch leitfähiges Oxid enthält,
    - eine optisch hochbrechende Schicht (5), welche zumindest ein Material mit einem Brechungsindex von größer oder gleich 1,8 enthält, und
    - eine optisch niedrigbrechende Schicht (6), welche zumindest ein Material mit einem Brechungsindex von kleiner als 1,8 enthält.
2. Scheibe nach Anspruch 1, die eine Verbundscheibe ist, wobei das Substrat (1) über zumindest eine thermoplastische Zwischenschicht (9) mit einer Deckscheibe (8) verbunden ist.
3. Scheibe nach Anspruch 1 oder 2, die eine Transmission im sichtbaren Spektralbereich von kleiner als 4 %, bevorzugt kleiner 3 % aufweist.
4. Scheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Haftschrift (3) zumindest ein Oxid enthält, bevorzugt Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid, besonders bevorzugt Aluminium-dotiertes Siliziumdioxid, Zirkonium-dotiertes Siliziumdioxid oder Bor-dotiertes Siliziumdioxid.
5. Scheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Haftschrift (3) eine Dicke von 10 nm bis 150 nm, bevorzugt von 15 nm bis 50 nm aufweist.

6. Scheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die funktionelle Schicht (4) zumindest Fluor-dotiertes Zinnoxid, Antimon-dotiertes Zinnoxid und / oder Indium-Zinn-Oxid enthält.
7. Scheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die funktionelle Schicht (4) eine Dicke von 50 nm bis 150 nm, bevorzugt von 60 nm bis 140 nm, besonders bevorzugt von 70 nm bis 130 nm aufweist.
8. Scheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die optisch hochbrechende Schicht (5) zumindest ein Oxid oder Nitrid enthält, bevorzugt Wolframoxid, Nioboxid, Tantaloxid, Zirkoniumoxid, Hafniumoxid, Bismutoxid, Titanoxid, Siliziumnitrid, Zirkoniumnitrid, Hafniumnitrid, und/oder Aluminiumnitrid, besonders bevorzugt Siliziumnitrid, ganz besonders bevorzugt Aluminium-dotiertes Siliziumnitrid, Zirkonium-dotiertes Siliziumnitrid oder Bor-dotiertes Siliziumnitrid.
9. Scheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die optisch hochbrechende Schicht (5) eine Dicke von mindestens 1 nm und von kleiner als 20 nm aufweist, bevorzugt kleiner als 12 nm, besonders bevorzugt kleiner als 10 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 8 nm.
10. Scheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die optisch niedrigbrechende Schicht (6) zumindest ein Oxid enthält, bevorzugt Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid, besonders bevorzugt Aluminium-dotiertes Siliziumoxid, Zirkonium-dotiertes Siliziumoxid oder Bor-dotiertes Siliziumoxid.
11. Scheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die optisch niedrigbrechende Schicht (6) eine Dicke von 40 nm bis 130 nm, bevorzugt von 50 nm bis 120 nm, besonders bevorzugt von 60 nm bis 110 nm, ganz besonders bevorzugt von 70 nm bis 100 nm aufweist.
12. Scheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei oberhalb der optisch niedrigbrechenden Schicht (6) eine Abdeckschicht (7) angeordnet ist, die zumindest ein Oxid, bevorzugt zumindest  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  und / oder  $\text{CeO}_2$  enthält und die bevorzugt eine Dicke von 2 nm bis 50 nm, besonders bevorzugt von 5 nm bis 20 nm aufweist.

13. Scheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Verhältnis des innenraumseitigen Transmissionsgrads  $T_L$  im sichtbaren Spektralbereich zum innenraumseitigen Reflexionsgrad  $R_L$  im sichtbaren Spektralbereich  $T_L/R_L$  größer oder gleich 0,6, bevorzugt größer oder gleich 0,8, besonders bevorzugt größer oder gleich 1, ganz bevorzugt größer oder gleich 1,5 beträgt.
14. Verfahren zur Herstellung einer Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei auf die innenraumseitige Oberfläche des Substrats (1) nacheinander zumindest
  - (a) die Haftschicht (3),
  - (b) die funktionelle Schicht (4),
  - (c) die optisch hochbrechende Schicht (5) und
  - (d) die optisch niedrigbrechende Schicht (6)aufgebracht werden.
15. Verwendung der Scheibe mit Wärmestrahlung reflektierender Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in Gebäuden oder in Fortbewegungsmitteln für den Verkehr auf dem Lande, in der Luft oder zu Wasser, insbesondere in Zügen, Schiffen und Kraftfahrzeugen beispielsweise als Heckscheibe, Seitenscheibe und/oder Dachscheibe.

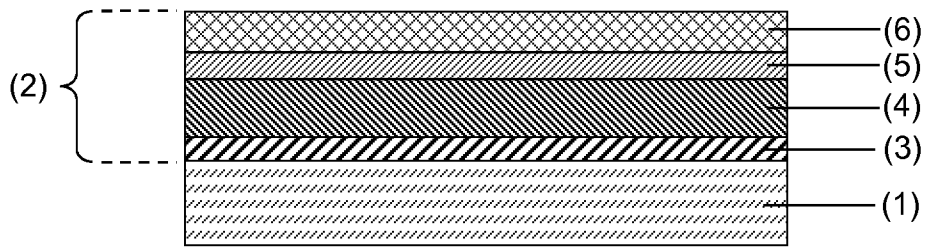


Fig. 1

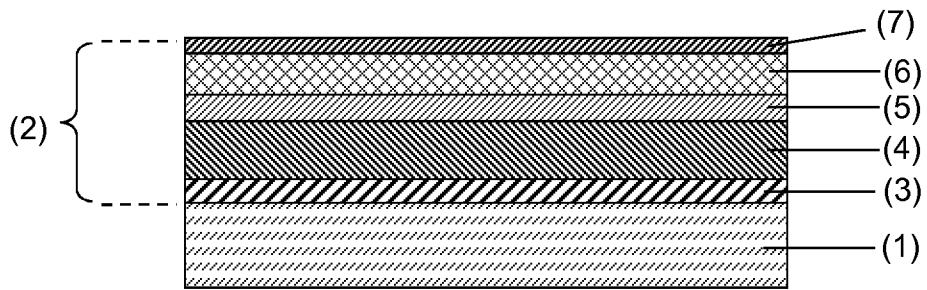


Fig. 2

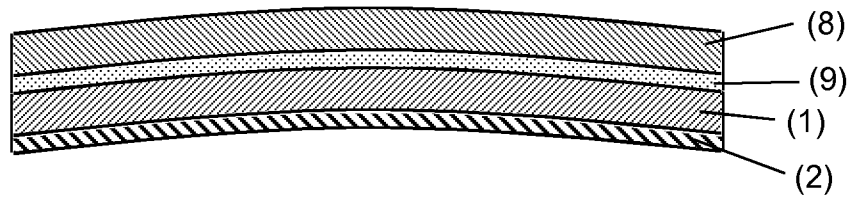


Fig. 3

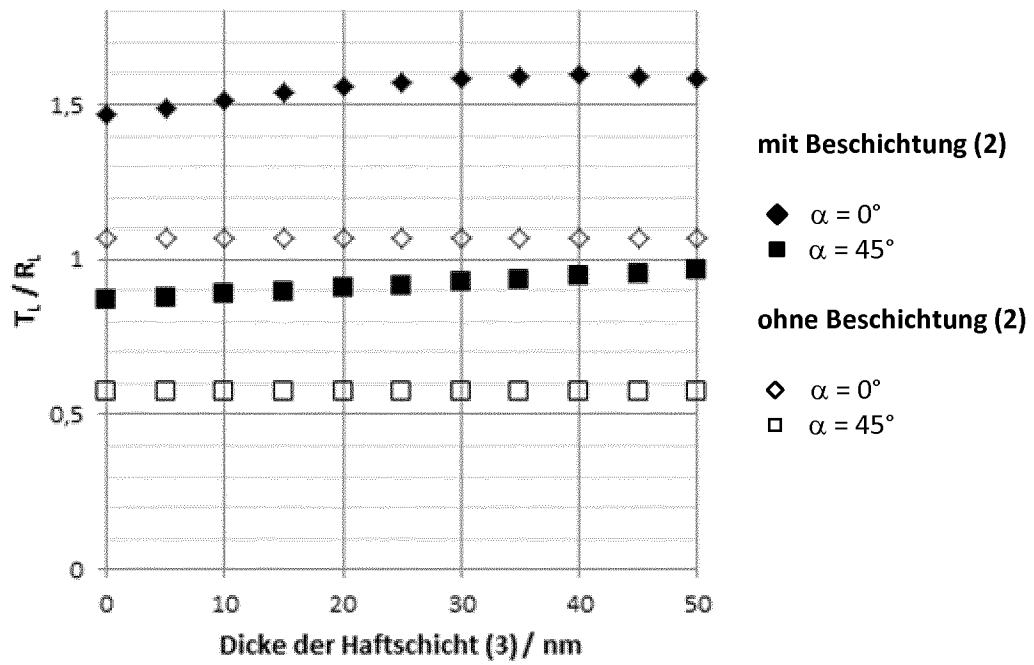


Fig. 4

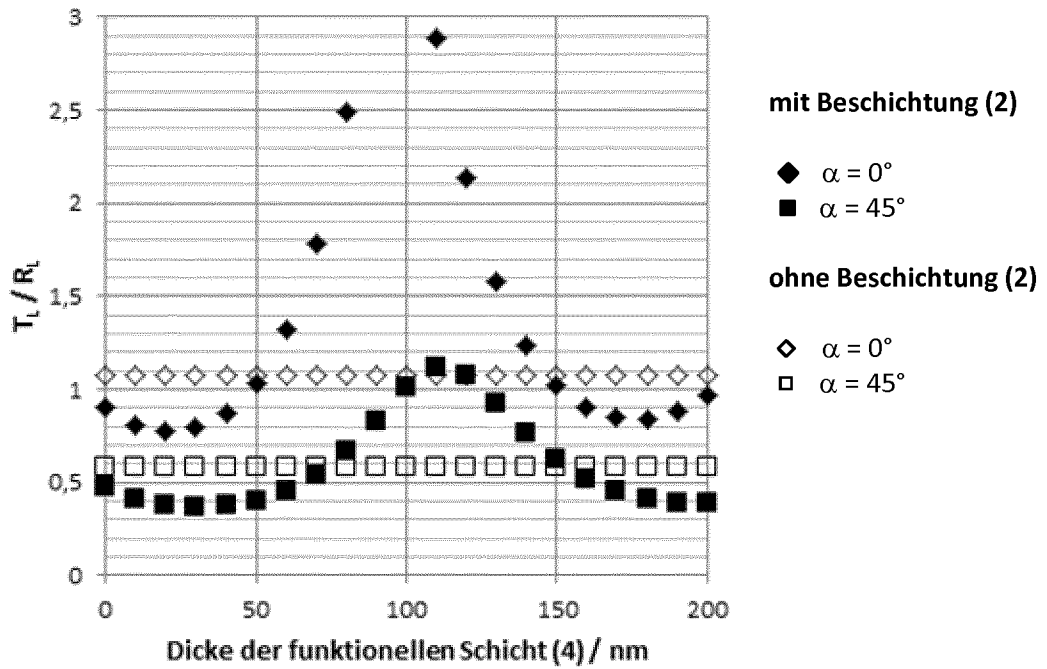


Fig. 5

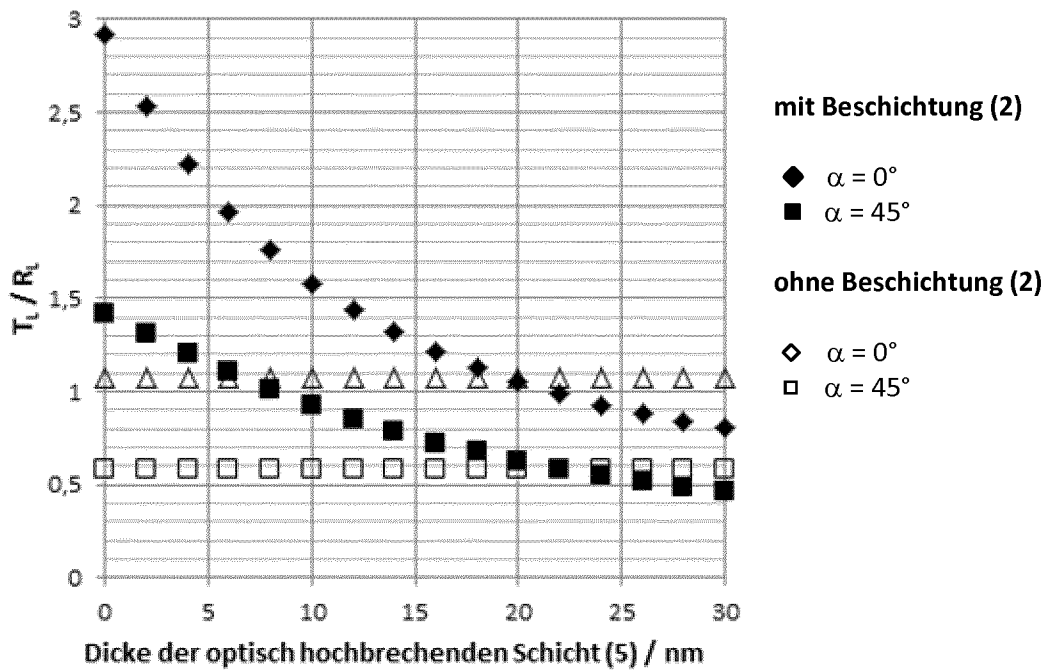


Fig. 6

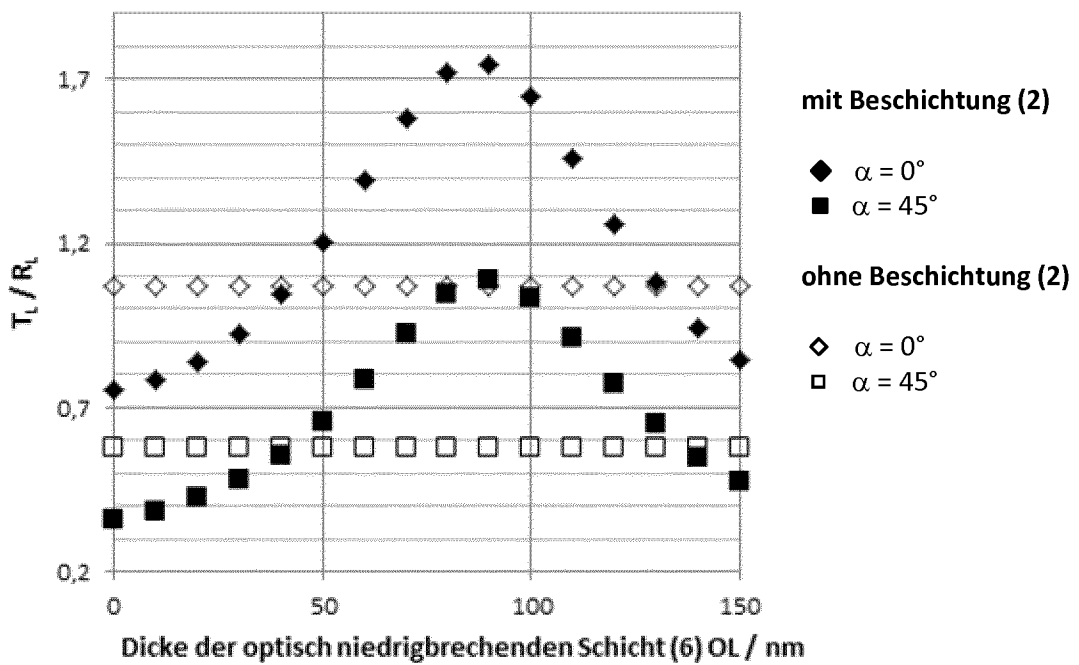


Fig. 7

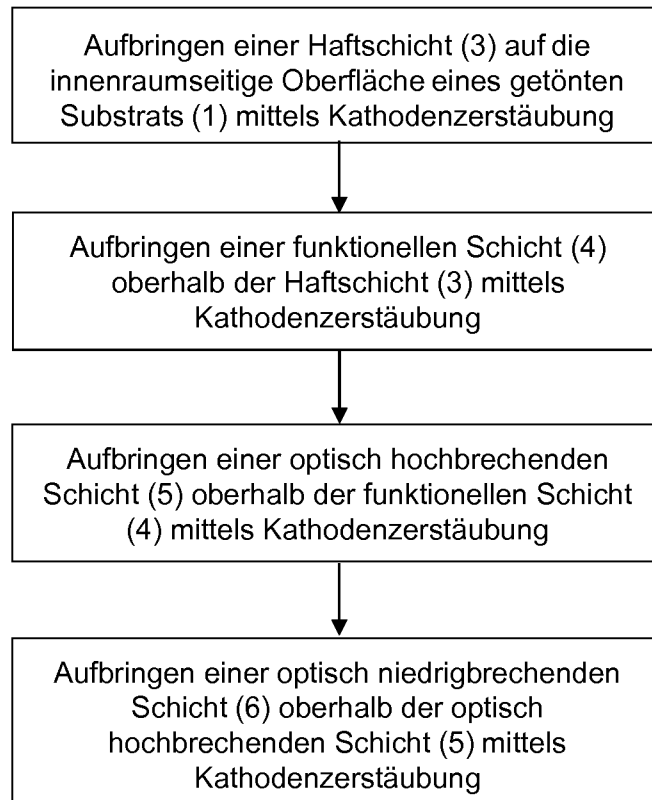


Fig. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/077352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C03C17/00 B32B17/06 C03C17/34 C03C27/10 C08J7/00  
 G02B1/11  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C03C B32B C08J G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/022876 A2 (SAINT GOBAIN [FR]; DURANDEAU ANNE [FR]; KHARCHENKO ANDRIY [FR]; ROY SE) 23 February 2012 (2012-02-23) abstract page 1, line 23 - page 13, line 6 claims 1,13	1-15
A	WO 2006/043026 A1 (PILKINGTON PLC [GB]; PILKINGTON AUTOMOTIVE LTD [GB]; TORR ASHLEY CARL) 27 April 2006 (2006-04-27) the whole document	1-15
A	US 6 572 990 B1 (OYAMA TAKUJI [JP] ET AL) 3 June 2003 (2003-06-03) the whole document	1-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  23 January 2014	Date of mailing of the international search report  03/02/2014
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Heer, Stephan
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2013/077352

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 141 135 A1 (SCHOTT AG [DE]) 6 January 2010 (2010-01-06) the whole document	1-15
A	----- WO 2011/105991 A1 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]; LEMMER JEAN-MARC [US]; MURPHY NESTOR P [US];) 1 September 2011 (2011-09-01) the whole document	1-15
A	----- EP 0 536 607 A2 (PPG INDUSTRIES INC [US] PPG IND OHIO INC [US]) 14 April 1993 (1993-04-14) the whole document	1-15
	-----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/077352

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012022876	A2	23-02-2012	CA 2806026 A1 23-02-2012
			CN 103003216 A 27-03-2013
			EA 201390177 A1 28-06-2013
			EP 2598455 A2 05-06-2013
			FR 2963343 A1 03-02-2012
			JP 2013533202 A 22-08-2013
			KR 20130041281 A 24-04-2013
			US 2013129945 A1 23-05-2013
			WO 2012022876 A2 23-02-2012
WO 2006043026	A1	27-04-2006	CN 101060977 A 24-10-2007
			EP 1824676 A1 29-08-2007
			JP 5090916 B2 05-12-2012
			JP 2008516878 A 22-05-2008
			US 2008070045 A1 20-03-2008
			WO 2006043026 A1 27-04-2006
US 6572990	B1	03-06-2003	AT 335211 T 15-08-2006
			DE 69932594 T2 02-08-2007
			EP 1052525 A1 15-11-2000
			JP 4399986 B2 20-01-2010
			US 6572990 B1 03-06-2003
			WO 0033110 A1 08-06-2000
EP 2141135	A1	06-01-2010	CA 2670476 A1 30-12-2009
			CN 101696091 A 21-04-2010
			DE 102008030825 A1 31-12-2009
			EP 2141135 A1 06-01-2010
			JP 2010013345 A 21-01-2010
			US 2009320824 A1 31-12-2009
WO 2011105991	A1	01-09-2011	EP 2539291 A1 02-01-2013
			WO 2011105991 A1 01-09-2011
EP 0536607	A2	14-04-1993	CN 1072158 A 19-05-1993
			DE 69215185 D1 19-12-1996
			DE 69215185 T2 12-06-1997
			EP 0536607 A2 14-04-1993
			ES 2096690 T3 16-03-1997
			JP 2888507 B2 10-05-1999
			JP 3515392 B2 05-04-2004
			JP H05195201 A 03-08-1993
			JP H11302845 A 02-11-1999



C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 141 135 A1 (SCHOTT AG [DE]) 6. Januar 2010 (2010-01-06) das ganze Dokument	1-15
A	----- WO 2011/105991 A1 (GUARDIAN INDUSTRIES [US]; LEMMER JEAN-MARC [US]; MURPHY NESTOR P [US];) 1. September 2011 (2011-09-01) das ganze Dokument	1-15
A	----- EP 0 536 607 A2 (PPG INDUSTRIES INC [US] PPG IND OHIO INC [US]) 14. April 1993 (1993-04-14) das ganze Dokument	1-15
	-----	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/077352

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012022876 A2	23-02-2012	CA 2806026 A1	23-02-2012
		CN 103003216 A	27-03-2013
		EA 201390177 A1	28-06-2013
		EP 2598455 A2	05-06-2013
		FR 2963343 A1	03-02-2012
		JP 2013533202 A	22-08-2013
		KR 20130041281 A	24-04-2013
		US 2013129945 A1	23-05-2013
		WO 2012022876 A2	23-02-2012
WO 2006043026 A1	27-04-2006	CN 101060977 A	24-10-2007
		EP 1824676 A1	29-08-2007
		JP 5090916 B2	05-12-2012
		JP 2008516878 A	22-05-2008
		US 2008070045 A1	20-03-2008
		WO 2006043026 A1	27-04-2006
US 6572990 B1	03-06-2003	AT 335211 T	15-08-2006
		DE 69932594 T2	02-08-2007
		EP 1052525 A1	15-11-2000
		JP 4399986 B2	20-01-2010
		US 6572990 B1	03-06-2003
		WO 0033110 A1	08-06-2000
EP 2141135 A1	06-01-2010	CA 2670476 A1	30-12-2009
		CN 101696091 A	21-04-2010
		DE 102008030825 A1	31-12-2009
		EP 2141135 A1	06-01-2010
		JP 2010013345 A	21-01-2010
		US 2009320824 A1	31-12-2009
WO 2011105991 A1	01-09-2011	EP 2539291 A1	02-01-2013
		WO 2011105991 A1	01-09-2011
EP 0536607 A2	14-04-1993	CN 1072158 A	19-05-1993
		DE 69215185 D1	19-12-1996
		DE 69215185 T2	12-06-1997
		EP 0536607 A2	14-04-1993
		ES 2096690 T3	16-03-1997
		JP 2888507 B2	10-05-1999
		JP 3515392 B2	05-04-2004
		JP H05195201 A	03-08-1993
		JP H11302845 A	02-11-1999