

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-4114**
(22) Přihlášeno: **17.03.1999**
(30) Právo přednosti: **20.03.1998 GB 1998/9806030**
(40) Zveřejněno: **12.07.2000**
(**Věstník č. 7/2000**)
(47) Uděleno: **17.04.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **28.05.2008**
(**Věstník č. 22/2008**)
(86) PCT číslo: **PCT/BE1999/000035**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1999/048827**

(11) Číslo dokumentu:

299 250

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C03C 17/245 (2006.01)
C03C 17/25 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
WO 9725287; GB 2302102.

(73) Majitel patentu:
AGC Flat Glass Europe SA, Brussels, BE
(72) Původce:
Legrand Philippe, Mons, BE
(74) Zástupce:
JUDr. Miloš Všečeka, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:
Povlečený substrát s vysokou odrazivostí pro kontrolu slunečního záření, způsob jeho výroby a výrobky získané tímto způsobem

(57) Anotace:
Povlečený substrát s vysokou odrazivostí (RL) a tvořený pyrolyticky vytvořenou vrstvou povlaku obsahující oxidy cínu a antimonu v molárním poměru Sb/Sn od 0,01 do 0,5, charakterizovaný tím, že povlak dále obsahuje přísadu jednoho nebo více prvků ze skupiny zahrnující hliník, chrom, kobalt, železo, mangan, hořčík, nikl, vanad, zinek a zirkon, a dále je tato vrstva prostá fluoru, čímž se dosáhne u tohoto povlečeného substrátu odrazivosti alespoň 10 %. Řešení se dále týká způsobu výroby takového povlečeného substrátu a zasklívacího panelu obsahujícího takový povlečený substrát.

CZ 299250 B6

Povlečený substrát s vysokou odrazivostí pro kontrolu slunečního záření, způsob jeho výroby a výrobky získané tímto způsobem

5 Oblast vynálezu

Vynález se týká povlečeného substrátu s vysokou odrazivostí pro kontrolu slunečního záření, způsobu výroby takového povlečeného substrátu a výrobků získaných tímto způsobem.

10

Dosavadní stav techniky

Transparentní panely pro kontrolu slunečního záření se staly stále žádanější pro použití jako vnější zasklení budov. Vedle toho, že poskytují estetický vzhled, mají výhodu v tom, že zname-
15 nají ochranu před slunečním zářením a proti jeho oslňujícímu účinku, což představuje pro uživatele této budovy clonu proti přehřátí a oslnění.

Tyto panely obsahují alespoň jednu tabuli průhledného substrátu, obvykle sodno-vápenatého
20 skla, na kterém je aplikován povlak a tím se získají specifické požadované vlastnosti. Požadavky na kontrolu slunečního záření jsou takové, že panel nesmí propouštět příliš velký podíl celkového dopadajícího slunečního záření, takže zabraňuje přehřátí vnitřku budovy. Propustnost celkového dopadajícího slunečního záření je možno vyjádřit termínem „solární faktor“ (FS). Tento termín „solární faktor“ použitý v popisu předmětného vynálezu znamená součet celkové energie přímo propouštěné (TE) a energie, která se absorbuje a opět vyzařuje na straně odvrácené od zdroje
25 energie, jako podíl celkové zářivé energie dopadající na povlečený substrát.

I když architekti, hledající zasklívací panely pro použití na budovách, měli tradičně sklon dávat
30 přednost panelům s nízkou úrovní odrazivosti, měnící se pojetí estetického vzhledu vedlo ke zvyšující se poptávce po panelech s vysokou úrovní odrazivosti při zachování nízkého solárního faktoru.

V popisu předmětného vynálezu uvažované vlastnosti povlečeného substrátu vycházejí ze standardních definic Mezinárodní komise pro osvětlení (International Commission on Illumination –
Commision Internationale de l'Eclairage ("CIE")).

35 „Propustnost světla“ (TL) je světelný tok, propouštěný substrátem jako procentuální podíl dopadajícího světelného toku.

„Odrazivost světla“ (RL) je světelný tok odražený substrátem jako procentuální podíl
40 dopadajícího světelného toku.

Selektivita povlečeného substrátu pro použití v zasklívací panelech budov je poměr propustnosti
světla k solárnímu faktoru (TL/FS).

45 „Čistota“ (p) barvy substrátu se vztahuje k excitační čistotě při propouštění nebo odrazu, měřená pomocí světelného zdroje C „Illuminant C“. Je určena lineární stupnicí, na které definovaný zdroj bílého světla má čistotu nula a čistá barva má čistotu 100 %. Světelný zdroj „Illuminat C“ představuje průměrné denní světlo s barevnou teplotou 6700 °K.

Termín „index lomu“ (n) je definován v publikaci *CIE International Lightring Vocabulary, 1987*,
50 str. 138.

„Převládající vlnová délka“ (λ_{β}) je špičková vlnová délka v rozmezí propouštěného světla nebo odraženého světla povlečeným substrátem.

Pro vytváření povlaků na skelném substrátu je známa řada technologií, včetně pyrolýzy. Pyrolýza má obecně výhodu v tom, že se pomocí tohoto postupu vytvoří tvrdé povlaky, což odstraňuje potřebu ochranné vrstvy. Povlaky vytvořené pyrolýzou mají trvanlivé vlastnosti odolnosti proti otěru a korozi. Soudí se, že je to dáno skutečností, že postup zahrnuje ukládání materiálu povlaku na substrát, který je horký. Pyrolýza je rovněž obecně levnější než alternativní postupy povlékání, jako je například rozprašování, zejména co do investic ve výrobním zařízení.

Pro modifikování optických vlastností zasklívacích panelů byla navržena velká řada materiálů pro aplikování jako povlaky. Běžně se v tomto směru používal oxid cínčitý (SnO_2), často v kombinaci s dalšími materiály, jako jsou například oxidy dalších kovů.

V patentu Velké Británie GB 1455148 (majitelé jsou stejní jako v případě předmětného vynálezu) se popisuje způsob pyrolytického vytváření povlaku z jednoho oxidu nebo z více oxidů (například ZrO_2 , Sn_2O , Sb_2O_3 , TiO_2 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , SiO_2) na substrátu, především nástřikováním sloučenin kovů nebo křemíku, přičemž účelem je modifikování propustnosti světla a/nebo odrazivosti světla substrátem. V patentu Velké Británie GB 2078213 (majitelé jsou stejní jako v případě předmětného vynálezu) se popisuje způsob pyrolytického vytváření povlaku prováděného pomocí dvou separátních postřiků, přičemž účelem je docílení vysoké rychlosti tvorby povlaku, při kterém se získají povlaky oxidu cínčitého dopovaného fluorem nebo antimonem. V patentu Velké Británie GB 2200139 (majitelé jsou stejní jako v případě předmětného vynálezu) se popisuje postup vytváření pyrolytického povlaku oxidu cínčitého z prekursoru obsahujícího alespoň dvě přísady, jako jsou například oxidační činidla, zdroje fluoru a zdroje kovu.

Později bylo zjištěno, že použití povlaku oxidu cínčitého s malým podílem oxidu antimonu poskytuje četné výhodné kombinace optických vlastností. V dalších patentových přihláškách Velké Británie GB 2302101 (v dalším bude označován „101“) a GB 2302102 (v dalším bude označován jako „102“) (majitelé jsou stejní jako v případě předmětného vynálezu) se popisují protisluneční zasklívací panely, nesoucí vrstvu pyrolytického povlaku oxidů cínu a antimonu, ve které je molární poměr Sb/Sn od 0,01 do 0,5. Povlak podle „101“ se nanáší nástřikem kapaliny a má tloušťku alespoň 400 nm, propustnost světla nižší než 35 % a selektivitu alespoň 1,3. Povlak podle patentu „102“ se nanáší chemickým ukládáním par (CVD) a má solární faktor pod 70 %.

Podstata vynálezu

Cílem předmětného vynálezu je poskytnout pyrolyticky vytvořený povlečený substrát, který má schopnost odstínění slunečního záření a vysokou odrazivost.

Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že tento cíl a další užitečné cíle se mohou dosáhnout přidáním určitých definovaných přísad při nanášení pyrolytického povlaku, obsahujícího cín a antimon, na substrát.

Podle prvního aspektu předmětného vynálezu je vytvořen průhledný substrát nesoucí pyrolyticky vytvořenou vrstvu povlaku obsahující oxidy cínu a antimonu v molárním poměru Sb/Sn od 0,01 do 0,5, jehož podstata spočívá v tom, že vrstva povlaku dále obsahuje přísadu tvořenou jedním z kovů vybraných ze skupiny zahrnující hliník, chrom, kobalt, železo, mangan, hořčík, nikl, vanad, zinek nebo zirkon, nebo z více těchto kovů, přičemž tato vrstva je prostá fluoru, a takto povlečený substrát má odrazivost (RL) alespoň 10 %.

Vynález dále poskytuje způsob vytváření průhledného substrátu s povlakem zahrnující pyrolytické ukládání vrstvy povlaku obsahující cín a antimon v molárním poměru Sb/Sn od 0,01 do 0,5 na substrát ze směsi reagujících látek, kde uvedená směs reagujících látek obsahuje zdroj cínu a zdroj antimonu a podstata tohoto postupu podle vynálezu spočívá v tom, že směs reagujících látek dále obsahuje přísadu, tvořenou jedním kovem vybraným ze skupiny zahrnující hliník,

chrom, kobalt, železo, mangan, hořčík, nikl, vanad, zinek, nebo zirkon nebo více těmito kovy, přičemž je prostá fluoru a takto získaný povlečený substrát má odrazivost (RL) alespoň 10 %.

5 Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že povlak z oxidů cínu a antimonu modifikovaný přísadou, jak je výše uvedeno (dále označenou jako „modifikovaný povlak oxidu cínu/antimonu“), zachovává protisluneční vlastnosti povlaku bez přísad, ale rovněž může vykazovat značně vyšší stupeň odrazivosti.

10 Povlečený substrát podle vynálezu se může používat jako zasklívací panel s jedinou tabulí, nebo alternativně jako vícenásobná zasklívací nebo laminovací soustava. V případě vícenásobné zasklívací nebo laminované soustavy Je výhodné, aby pouze jedna z použitých tabulí nesla povlak.

15 I když popis předmětného vynálezu zaměřen především na zasklívací panely budov mohou být panely podle vynálezu vhodné pro další aplikace, jako jsou například okna vozidel, zejména sluneční střechy automobilů.

20 Protože povlaky, vyrobené pyrolýzou mají obecně větší mechanickou odolnost než povlaky vyrobené jiným způsobem, může se umístění povlaku volit podle získaných vlastností panelu spíše než z důvodů ochrany povlečeného povrchu proti působení otěru nebo koroze.

25 Povlečené tabule substrátu podle vynálezu výhodně mají nízký solární faktor okolo 70 % nebo méně, výhodněji nejvýše 65 %. V případě vícenásobného zasklení a při umístění povlaku na vnější straně, to znamená ke zdroji energie, se obecně dosáhne zlepšení slunečního faktoru proti stavu, který se docílí s povlakem odvráceným od zdroje energie.

30 Molární poměr Sn/Sb ve vrstvě povlaku je výhodně alespoň 0,03, nejvýhodněji alespoň 0,05. To napomáhá k zajištění vysoké úrovně absorpce. Na druhé straně je uvedený poměr výhodně nižší než 0,21 s ohledem na docílení vysoké úrovně propustnosti světla (TL). Nejvýhodnější je poměr nižší než 0,16, protože nad touto úrovní vrstva povlaku vykazuje příliš vysokou úroveň absorpce spojenou s nízkou selektivitou.

35 V mnoha případech je žádoucí, aby zasklívací panel propouštěl rozumný podíl viditelného světla, aby tak umožnil jak dobré přirozené osvětlení uvnitř budovy nebo vozidla, tak i dobrou viditelnost ven. Proto je žádoucí zvýšit selektivitu povlaku, to znamená zvýšit poměr propustnosti k solárnímu faktoru. Výhodné je ovšem řešení, při kterém je selektivita co nejvyšší. Propustnost světla (TL) povlečeného substrátu podle vynálezu je běžně v rozmezí od 35 do 76 %, v závislosti na použité specifické přísadě.

40 Modifikovaný povlak oxidu cínu/antimonu má výhodně tloušťku od 100 do 500 nm.

45 Jak již bylo zmíněno výše s odkazem na publikace podle dosavadního stavu techniky, jako je například patent Velké Británie GB 2078213, jedním z dříve navrhovaných prvků, obsažených v povlacích oxidů cínu a antimonu byl fluor, vznikající například z reagujících činidel obsahujících cín, antimon a fluor v poměrech Sb/Sn = 0,028, F/Sn = 0,04. Podle předmětného vynálezu bylo však objeveno, že přítomnost fluoru brzdí vpravení antimonu do povlaku. Například reagující činidla obsahující antimon a cín v poměru Sb/Sn = 0,028, poskytují povlak s poměrem Sb/Sn = 0,057, zatímco stejné reagující činidlo s reagujícím činidlem obsahujícím fluor v poměru F/Sn = 0,04, poskytlo povlak s poměrem Sb/Sn = asi 0,038. Proto je v případě předmětného
50 vynálezu přítomnost fluoru v těchto povlacích specificky vyloučena.

55 Aby se zajistila vysoká optická kvalita produktu musí být ve výhodném provedení hodnota veškerého zákalu ve výrobku nižší než 2 %. Možnost snížení zákalu pomocí podkladové vrstvy je uváděna dále v tomto popisu.

Jedna z výhodných skupin kovů pro výběr přísady zahrnuje hliník, chrom, kobalt, železo, mangan, hořčík, nikl, vanad a zinek. Použití těchto přísad umožňuje výrobu povlaků vykazujících nízkou úroveň zákalu.

5 Jiná výhodná skupina kovů pro výběr přísad zahrnuje hliník, chrom, kobalt, železo, hořčík a zinek. Tyto přísady mají nejpriznivější vliv na odrazivost výrobku.

Pro vytvoření povlaku s vysokou odrazivostí a nízkým zákalem se tedy přísada výhodně volí z kovů vybraných ze skupiny zahrnující hliník, chrom, kobalt, železo, hořčík a zinek, výhodněji ze skupiny zahrnující chrom, železo a hořčík. Nejvýhodnějším kovem je chrom, neboť při jeho aplikaci je možno získat produkt s vysokou odrazivostí a velmi nízkým zákalem, který má neutrální vzhled při odrazu.

15 Jak se popisuje a nárokuje v souběžně podané patentové přihlášce ze stejného data (stejného přihlašovatele jako u předmětného vynálezu), odrazivost povlaku se dále může zlepšit nanesením vnější odrazné vrstvy s geometrickou tloušťkou v rozmezí 30 až 150 nm a s indexem lomu v rozmezí 2,0 až 2,8.

20 Nanese pyrolytického povlaku na ploché sklo se nejlépe docílí v případech, kdy je sklo čerstvě vyrobeno, například v okamžiku kdy opouští linku na výrobu plaveného skla. Tento způsob poskytuje ekonomické výhody spočívající v tom, že se odstraní nutnost opětovného ohřívání skla, nutného k provedení pyrolytické reakce, a dále se dosáhne zlepšení kvality povlaku, protože čerstvě vyrobený povrch skla je ve stavu zrodu.

25 Jako zdroj cínu se výhodně volí jedna nebo dvě sloučeniny, jako je například chlorid cínitý SnCl_4 a monobutyltrichlorcín (MBTC). Jako zdroj antimonu se může volit jedna nebo více sloučenin, jako je například SbCl_5 , SbCl_3 , organické sloučeniny antimonu, jako je například $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{Cl}_{1,7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1,3}$, $\text{Cl}_2\text{SbOCHClCH}_3$, $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{CHCH}_3\text{Cl}$ a $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. Zdrojem přísady podobně může být vhodný chlorid nebo organokovová sloučenina dotyčného kovu.

30 Zdroje cínu, antimonu a přísad se výhodně spojují do jediného výchozího roztoku, který se zde označuje jako „směs reagujících složek“, přičemž účelem je současné nanese na substrát.

35 Směs reagujících složek se na substrát může nanášet pomocí chemického ukládání z par (CVD nebo „parní pyrolýza“) nebo nástřikem kapaliny („kapalinová pyrolýza“). Zejména v případě nanášení nástřikem kapaliny se poměry cínu, antimonu a přísad ve vytvořeném povlaku mohou výrazně lišit od poměru v roztoku reagujících složek, takže je nezbytné měnit relativní koncentrace reagujících činidel k získání vrstev s požadovanými poměry v povlaku.

40 Ve směsi reagujících složek je podíl cínu běžně v rozmezí 20 až 45 % hmotnostních a podíl antimonu je běžně v rozmezí 0,5 až 3,6 % hmotnostních z celkové směsi. Podíl přísady je výhodně v rozmezí 0,2 až 3,6 % hmotnostních. Protože může být obtížné určit podíl přísady v hotovém povlaku, stanoví se množství přísady, které se má použít, ve stadiu vytváření směsi reagujících složek.

45 Pro vyrobení modifikovaného povlaku oxidu cínu/antimonu pomocí CVD, se substrát uvede do styku se směsí reagujících složek obsahující zdroj cínu, antimonu a přísady v povlékací komoře. Směs reagujících složek se běžně dodává první tryskou. Pokud směs obsahuje chloridy, které jsou kapalné při teplotě okolí, vypařuje se v ohřátém proudu bezvodého nosného plynu, jako je například dusík. Vypaření je usnadněno rozprášením těchto činidel v nosném plynu. Pro získání oxidů se chloridy přivádějí do přítomné vodní páry přiváděné druhou tryskou.

50 Postupy a zařízení pro vytváření takového povlaku jsou popsány například ve francouzském patentu FR 2348166, nebo ve francouzské patentové přihlášce FR 2 648 453 A1. Tyto způsoby a zařízení vedou ke vzniku zvláště silných povlaků s výhodnými optickými vlastnostmi.

Pro vytvoření povlaku způsobem nastříkávání se substrát může uvést do styku se postříkem (sprej) kapiček obsahující zdroj cínu, antimonu a přísady. Tento postřík se nanáší jednou rozprašovací tryskou nebo více takovými tryskami uspořádanými tak, že vytváří spojitou dráhu, která poskytuje povlak napříč šíře pásu, který se má povléknout.

Metoda CVD poskytuje oproti nastříkovaným kapalinám výhodu v tom, že je při ní možno vyrobit povlaky s pravidelnou tloušťkou a složením, přičemž taková stejnoměrnost povlaku je důležitá v případech, kdy se produktem má pokrýt velká plocha. Nanášení postříkem (sprejem) má rovněž sklon zachovávat stopy po nastříkaných kapičkách a po dráze stříkací pistole. Navíc je pyrolýza nastříkovaných kapalin v podstatě omezena na výrobu oxidových povlaků, jako je například SnO_2 a TiO_2 . Rovněž je obtížné vyrábět vícevrstvé povlaky pomocí nastříkávání kapalin, protože každý nános povlaku vytváří značné ochlazení substrátu. Navíc je CVD hospodárnější co do použitých surovin, což vede ke snížení odpadu.

Avšak přes tyto nevýhody je způsob nastříkávání přesto vhodný, neboť se aplikuje levným způsobem a používá se při něm jednoduché zařízení. Proto se tento způsob mnohdy používá, zvláště v případech vytváření silných vrstev povlaků.

Pokud je to žádoucí, může se mezi substrát a modifikovanou vrstvu povlaku oxidu cínu/antimonu umístit mezilehlá vrstva povlaku jako „podklad“ pod modifikovanou vrstvu, přičemž účelem je úprava optických vlastností povlaku. Například se podle předmětného vynálezu zjistilo, že při pyrolytickém ukládání povlaku oxidu cínu z chloridu cínu na substrát sodno-vápenatého skla má chlorid sodný sklon vpravit se do cínového povlaku v důsledku reakce skla s materiálem prekurzoru povlaku nebo s jeho reakčními produkty, což vede k zákalu v povlaku. Přítomnost podkladu může snížit nebo odstranit zákal. Jedním z účinků podkladové vrstvy je zabránit migraci sodíkových iontů ze substrátu sodno-vápenatého skla buď difúzí, nebo jiným způsobem do povlaku oxidu cínu/antimonu. Taková difuze může nastat během vytváření povlaku nebo během následného zpracování při vysoké teplotě.

Rovněž bylo podle předmětného vynálezu zjištěno, že v případě povlaku oxidu cínu/antimonu může zvolená vrstva podkladu dodat neutrálnější nádech v odrazu, což je všeobecně akceptováno jako dodání estetického vzhledu povlaku.

Podle jednoho z provedení podle předmětného vynálezu se může podkladová vrstva vytvořit pyrolyticky v neúplně oxidovaném stavu tak, že se v komoře pro vznik podkladu uvede do kontaktu substrát s materiálem prekurzoru podkladu v přítomnosti kyslíku v nedostatečném množství pro plnou oxidaci materiálu podkladu na substrátu. Výraz „neúplně oxidovaný materiál“ se v popisu předmětného vynálezu používá k označení skutečného suboxidu, to je oxidu v nižším valenčním stavu vicemocného prvku (například VO_2 , nebo TiO), a rovněž k označení oxidového materiálu, který má ve své struktuře kyslíkové mezery: příkladem takového materiálu je SiO_x , kde x je menší než 2, který může mít obecnou strukturu SiO_2 , ale má určitý podíl mezer, které by v dioxidu byly vyplněny kyslíkem.

Výhodným materiálem pro podkladovou vrstvu je oxid hlinitý s malým podílem oxidu vanadu. Takovýto materiál na bázi oxidu hlinitého/vanadu je popsán v patentu Velké Británie GB 2248243. Výhodná geometrická tloušťka podkladové vrstvy tohoto materiálu je mezi 40 a 100 nm, například asi 80 nm.

V případě, že se skleněný substrát, nesoucí neúplně oxidovaný povlak, vystaví působení oxidační atmosféry po dostatečně dlouhou dobu, je možno očekávat, že povlak bude mít sklon k doplnění oxidace, takže jeho žádoucí vlastnosti se ztratí. Proto se takový podklad, pokud je ještě v neúplně oxidovaném stavu a pokud je substrát stále horký, překrývá modifikovanou vrstvou povlaku z oxidu cínu/antimonu, čímž se zachová tento podklad v neúplně oxidovaném stavu. Doba, během které se skleněný substrát s čerstvým podkladem může vystavit oxidační atmosféře, jako

je například vzduch, aniž by se poškodily vlastnosti podkladu, než se podklad překryje, bude záviset na teplotě skla během takového vystavení a na povaze podkladu.

5 Komora pro vytváření podkladu je výhodně obklopena redukcující atmosférou. Tato skutečnost napomáhá bránit okolnímu kyslíku vniknout do komory a tedy umožňuje lepší kontrolu oxidačních podmínek. Kyslík potřebný pro reakci s podkladem nemusí být čistý kyslík a může se tedy dodávat z kontrolovaného zdroje vzduchu.

10 Zasklívací panely obsahující povlečený substrát podle vynálezu se mohou vyrábět následujícím způsobem. Každý krok pyrolytického povlékání se může provádět při teplotě alespoň 400 °C, ideálně při teplotě v rozmezí od 550 do 750 °C. Povlak se může vytvářet na skleněné tabuli, která se pohybuje v tunelové peci nebo na pásu skla během jeho tvorby, dokud jsou ještě horké. Povlak se může vytvářet uvnitř chladicí tunelové pece, která následuje za zařízením na vytváření skleněného pásu, nebo uvnitř plavicí nádrže na horní straně skleněného pásu, zatímco tento plave na lázni roztaveného cínu.

Příklady provedení vynálezu

20 Vynález bude v dalším popsán podrobněji s pomocí přiložených příkladů, které jsou pouze ilustrativní, přičemž nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu.

25 V těchto příkladech byl molární poměr Sb/Sn ve vrstvě povlaku stanoven metodou rentgenové analýzy, kdy se porovnává počet rentgenových impulzů dotyčných prvků. Tato metoda není sice tak přesná, jako kdyby se provedla kalibrace chemickým dávkováním, ale podobnost antimonu a cínu znamená, že mají podobnou odezvu na rentgenové paprsky. Poměr naměřeného počtu pozorovaných impulzů dotyčných prvků tedy poskytuje těsné přiblížení k jejich molárnímu poměru.

30 Zkratky v nadpisech doprovodných tabulek (TL, TE, atd.) mají význam popsáný výše.

Příklady 1 až 13

35 Povlak se nanášel na sodno-vápenaté plavené sklo o tloušťce 6 milimetrů v povlékací stanici umístěné v poloze v plavicí komoře, kde sklo mělo teplotu nad 550 °C. Roztok směsi reagujících složek obsahující monobutyltrichlorcín (MBTC), $\text{Cl}_{1,7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1,3}$, prekurzor chromu a 4 % hmotnostní stabilizátoru methylizobutylketonu $\text{C}_4\text{H}_9\text{COCH}_3$, se nastříkával na sklo pomocí stříkací pistole s vratným pohybem, čímž bylo dosaženo vytvoření povlaku obsahujícího oxidovanou směs cínu, antimonu a chromu. Podíly Sn, Sb a Cr v roztoku činily případně 37,35 %, 0,783 % a 40 0,5 % hmotnostních, tj. poměr Sb/Sn v roztoku byl 0,02. V dále uvedené tabulce 1 je uvedena tloušťka výsledného povlečeného substrátu a poměr Sb/Sn v ní spolu s odrazivostí a dalšími optickými vlastnostmi.

45 V dalších příkladech se postupovalo stejně jako podle příkladu 1, avšak s určitými rozdíly ve volbě přísad a jejich poměru ve směsi reagujících složek, jak je uvedeno v tabulce 2 níže. Poměry příslušných přísad byly uvedeny v procentech hmotnostních z celé směsi.

50 V této souvislosti je třeba si uvědomit, že porovnávání příslušných hodnot odrazivosti mezi různými příklady se může provádět jen pro podobné tloušťky a poměry Sb/Sn, protože tyto parametry mají velký význam pro hodnoty odrazivosti. Například dva povlaky se stejným složením budou vykazovat rozdíly v odrazivosti jako funkci jejich tloušťky.

55 Příklad 1 až 4 ukazují, že chrom jako přísada poskytuje povlak s nízkým zákalem a se zvýšenou odrazivostí. Zákal je někdy přítomen, ale je velmi nízký, pokud se mezi sklo a povlak uložil podklad z SiO_2 (viz příklad 4).

Příklady s Fe a příklady s Mg jako přísadami vykazují vysoké hodnoty odrazivosti.

5 Tabulka 1

Příklad	Prvek přísady	Přísada v roztoku (%)	TL (%)	RL (%)	TE (%)	FS (%)
1	Cr	0,5	69	15,7	58	65
2	Cr	1	67	16,5	61	67
3	Cr	2	61	16	60	66
4	Cr	1	53	17	43	54
5	Fe	0,5	69	17	62	68
6	Fe	1	53	11	42	54
7	Fe	2,4	62	10	58	64
8	Mg	0,5	69	14	59	67
9	Zn	1	53	15	46	57
10	Al	0,9	55	14	48	58
11	Co	3,55	48	14	40	52
12	Mn	0,5	46	10	37	51
13	Ni	0,35*	39	10	36	49
14	V	5	49	11	41	53
15	Zr	2	44	11	32	47
16	Zr	2	44	11	32	47
Porov. 1	pouze Sb	0,07	34	10	32	46
Porov. 2	pouze Sb	0,02	71	12	57	65
Porov. 3	pouze Sb	0,04	41	12	32	47

*Roztok dále obsahoval 0,1% Ti ke zlepšení stability sloučeniny niklu

Tabulka 1 (pokračování)

5

Příklad	TL/FS	TL/TE	Zákal (zákal s podkladem)	Tloušťka (nm)	[Sb]/[Sn]
1	1,06	1,19	1,5	368	0,05
2	1,00	1,10	3	364	0,05
3	0,92	1,02	1	319	0,06
4	0,98	1,23	1,6 (0,26)	392	0,12
5	1,01	1,11	1,5	310	0,17
6	0,98	1,26	1,5	345	0,17
7	0,97	1,07	6,7	331	0,21
8	1,03	1,17	3,5	337	0,09
9	0,93	1,15	1,3	307	0,09
10	0,95	1,15	1,2	323	0,22
11	0,92	1,20	6,4 (1,27)	307	0,24
12	0,90	1,24	1,6	331	0,17
13	0,80	1,08	0,47	241	0,20
14	0,92	1,20	0,68	329	0,24
15	1,05	1,32	6,5	389	0,06
16	0,94	1,38	20,5 (12,4)	573	0,06
Porov. 1	0,74	1,06	0,54	337	0,21
Porov. 2	1,09	1,25	0,4	264	0,06
Porov. 3	0,87	1,28	0,78	350	0,11

TL – propustnost

RL – odrazivost

TE – podíl propouštěné energie

FS – solární faktor

10

Tabulka 2

Příklad	Obsah kovu	Obsah Sn (% hmot.)	Obsah Sb (% hmot.)	Sb/Sn
1	0,5% Cr	37,35	0,747	0,02
2	1,0% Cr	35,55	0,711	0,02
3	2,0% Cr	32	0,640	0,02
4	1,0% Cr	35,58	1,423	0,04
5	0,5% Fe	36,23	2,53	0,07
6	1,0% Fe	34,57	2,42	0,07
7	2,4% Fe	31,14	2,18	0,07
8	0,5% Mg	35,31	2,47	0,07
9	1,0% Zn	35,69	2,50	0,07
10	0,90% Al	32,29	2,26	0,07
11	2,55% Co	31,14	2,18	0,07
12	0,5% Mn	36,06	2,52	0,07
13	0,35% Ni	36,60	2,56	0,07

5

Příklad 14

10 Roztok směsi reagujících složek, obsahující monobutyltrichlorcín (MBTC) SbCl_3 a prekurzor vanadu (triacetylacetonát vanadu) a 4 % hmotnostní stabilizátoru (methylizobutylketonu $\text{C}_4\text{H}_9\text{COCH}_3$) se nastříkával na sklo stříkáací hlavou s vratným pohybem, aby se vytvořil povlak tvořený oxidovanou směsí cínu, antimonu a vanadu. Poměr Sb/Sn v roztoku byl 0,07. Hodnota odrazivosti byla u tohoto příkladu nízká.

15 Příklady 15 a 16

V těchto příkladech se postupovalo stejným způsobem jako podle příkladu 1, avšak s odchylkami ve volbě přísady a jejího podílu ve směsi reagujících složek. Přísadou bylo zirkonium.

20 Produkty podle těchto příkladů vykázaly dobrou odrazivost, ale vysoký zákal i při použití podkladové vrstvy.

Příklady 17 až 27

25

Na čiré sodno-vápenaté sklo o tloušťce 6 milimetrů se nanášel podklad v pvlékačí stanici umístěné v plavící komoře, kde sklo mělo teplotu nad 550 °C. Roztok obsahující 220 gramů/litr acetylacetonátu hlinitého a 12 gramů/litr triacetylacetonátu vanadu v ledové kyselině octové se nastříkával na sklo stříkáací hlavou s vratným pohybem, přičemž účelem bylo vytvoření podkladu o tloušťce asi 80 nm, který obsahoval oxidovanou směs hliníku a vanadu.

30

- 5 Skleněný substrát s podkladovou vrstvou přecházel do druhé povlékací stanice, kde se stříkací hlavou s vratným pohybem nastříkoval roztok směsi reagujících složek, obsahující monobutyl-trichlorcín (MBTC), $\text{Cl}_{1,7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1,3}$ a prekurzor přísady, aby se vytvořil povlak, tvořený oxidovanou směsí cínu, antimonu a hliníku. Podíly přísady a poměr Sb/Sn v roztoku jsou uvede-
 10 ny v následující tabulce č. 3, která rovněž ukazuje tloušťku výsledného povlečeného substrátu a poměr Sb/Sn v něm, spolu s jeho odrazivostí a dalšími optickými vlastnostmi.

Příklady 28 až 33

- 10 Povlečené skleněné substráty, připravené stejným způsobem jako v příkladech 17 a 18, se zpracovaly na dvojité zasklívací panely obsahující povlečený substrát a podobnou tabuli sodno-
 15 vápenatého skla, avšak nepovlečeného.
- 15 Odrazivost a další optické vlastnosti takto vyrobených panelů jsou uvedeny v následující tabulce č. 4. Umístění povlaku je označeno znaky P1, P2 a P3, kde P1 značí venkovní povrch vnější tabule, P2 představuje vnitřní povrch vnější tabule a P3 představuje venkovní povrch vnitřní tabule. Výsledky příkladů 17 a 18 (s jednoduchou tabulí) se opakují v tabulce 3 pro snadnější
 20 porovnání s panely s dvojitým zasklením.

Tabulka 3

Příklad	Přísada	Přísada v roztoku (%)	Sb/Sn v roztoku	TL (%)	λ_D (nm)
17	Cr	0,5	0,02	75,9	552
18	Cr	0,5	0,04	61,7	488
19	Cr	0,5	0,04	65	486
20	Cr	2	0,07	70	571
21	Mg	0,5	0,07	74,3	569
22	Fe	0,5	0,07	68,8	568
23	Fe	2,4	0,07	74,5	571
24	Fe	1	0,07	64,4	543
25	Al	0,9	0,07	66,6	570
26	Zn	1	0,07	67,7	556
27	Mn	0,5	0,07	51,9	484
Porov.	pouze Sb	0	0,07	29,6	476

Tabulka 3 (pokračování)

Příklad	Čistota (TL) (%)	RL (CS) (%)	λ_D (nm)	Čistota (RL) (%)	TE (%)	FS (%)
17	1,6	13	600	2,6	64,8	71,2
18	2,3	13,1	576	10	53,2	62,1
19	2,7	13,7	565	5,4	55,6	64,6
20	8,8	11,1	-566	15,7	61,6	68,7
21	2,5	14,1	574	7,4	67,4	73
22	8,8	14,3	-544	12,3	61,1	68,3
23	11,3	12,9	-567	18,5	66,6	71,9
24	2	11,9	-531	9,5	53,1	62,6
25	6,8	11,1	-567	12,9	60	67,6
26	3,4	12,7	-555	12,3	57,2	65,5
27	6	10,1	-552	5,1	41,1	54,2
Porov.	11,9	9,6	-500	4	32,5	47,9

Příklad	TL/TE	TL/FS	Zákal (%)	Sb/Sn	Tloušťka (nm)
17	1,17	1,07	0,29	0,06	240
18	1,16	0,99	0,18	0,15	220
19	1,17	1,01	0,2	0,13	190
20	1,14	1,02	1,47	0,15	240
21	1,10	1,02	1,04	0,10	220
22	1,13	1,01	1,87	0,20	320
23	1,12	1,04	0,59	0,23	240
24	1,21	1,03	0,73	0,23	240
25	1,11	0,99	0,31	0,32	220
26	1,18	1,03	1,38	0,24	250
27	1,26	0,96	1,13	0,17	340
Porov.	0,91	0,62	0,55	0,24	240

Tabulka 4

Příklad	Poloha	TL (%)	λ_D (nm)	Čistota (TL)	RL (CS)
17	monolit.	75,9	552	1,6	13
28	P1	69,6	552	1,9	17,8
29	P2	69,6	551	1,8	17,1
30	P3	69,6	551	1,8	18,6
18	monolit.	61,7	488	2,3	13,1
31	P1	56,5	490	2,3	16,3
32	P2	56,7	490	2,2	14,1
33	P3	56,7	490	2,2	18,7

Příklad	λ_D (nm)	Čistota (RL) (%)	TE (%)	FS (%)	TL/TE
17	600	2,6	64,8	71,2	1,17
28	584	2,4	58,1	63,6	1,20
29	575	7,1	58,1	63,8	1,20
30	585	1,3	58,1	70,7	1,20
18	576	10	53,2	62,1	1,16
31	575	6,9	47,7	54,2	1,18
32	558	6,7	47,8	54,4	1,19
33	573	5,4	47,8	67,3	1,19

Tabulka 4 (pokračování)

Příklad	TL/FS	Zákal (%)	Sb/Sn	Tloušťka (nm)
17	1,07	0,29	0,06	240
28	1,09			
29	1,09			
30	0,98			
18	0,99	0,18	0,15	220
31	1,04			
32	1,04			
33	0,84			

CS – povlečená strana

5 TL – propustnost světla

RL – odrazivost světla

TE – podíl propouštěné energie

FS – solární faktor

10

PATENTOVÉ NÁROKY

15 1. Povlečený transparentní substrát nesoucí pyrolyticky vytvořenou povlakovou vrstvu obsahující oxidy cínu a antimonu v molárním poměru Sb/Sn od 0,01 do 0,5, **vyznačující se tím**, že tato povlaková vrstva má tloušťku v rozmezí od 100 do 500 nm, přičemž tato povlaková vrstva dále obsahuje přísadu obsahující jeden nebo více prvků vybraných ze skupiny zahrnující hliník, chrom, kobalt, železo, mangan, hořčík, nikl, vanad, zinek a zirkonium, přičemž je
20 prostá fluoru, a takto povlečený substrát má odrazivost (RL) alespoň 10 %.

2. Povlečený transparentní substrát podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že obsahuje podkladovou vrstvu uloženou mezi substrát a uvedenou povlakovou vrstvu.

25

3. Transparentní substrát nesoucí pyrolyticky vytvořenou povlakovou vrstvu obsahující oxidy cínu a antimonu v molárním poměru Sb/Sn od 0,01 do 0,5, **vyznačující se tím**, že tato povlaková vrstva dále obsahuje přísadu obsahující jeden nebo více prvků vybraných ze skupiny zahrnující hliník, chrom, kobalt, železo, mangan, hořčík, nikl, vanad, zinek a zirkonium, přičemž
30 je prostá fluoru, a dále takto povlečený substrát dále obsahuje podkladovou vrstvu umístěnou mezi substrátem a uvedenou povlakovou vrstvou, a takto povlečený substrát má odrazivost (RL) alespoň 10 %.

4. Povlečený transparentní substrát podle nároku 1 nebo 3, **vyznačující se tím**, že
35 molární poměr Sb/Sn v uvedené povlakové vrstvě je v rozmezí od 0,01 do 0,24.

5. Povlečený transparentní substrát podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že molární poměr Sb/Sn v uvedené povlakové vrstvě je v rozmezí od 0,03 do 0,21.
- 5 6. Povlečený transparentní substrát podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že molární poměr Sb/Sn je v rozmezí od 0,03 do 0,16.
7. Povlečený transparentní substrát podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že přísada je zvolena ze skupiny zahrnující hliník, chrom, kobalt, železo, mangan, hořčík, nikl, vanad a zinek.
- 10 8. Povlečený transparentní substrát podle některého z nároků 1 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že přísada je zvolena ze skupiny zahrnující hliník, chrom, kobalt, železo, hořčík a zinek.
- 15 9. Povlečený transparentní substrát podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že přísada je zvolena ze skupiny zahrnující chrom, železo a hořčík.
10. Povlečený transparentní substrát podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že odrazivost (RL) je nejméně 13 %.
- 20 11. Povlečený transparentní substrát podle některého z předchozích nároků 3 až 10, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedená povlaková vrstva má tloušťku od 100 do 500 nm.
12. Povlečený transparentní substrát podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že uvedená povlaková vrstva má tloušťku od 220 do 500 nm.
- 25 13. Povlečený transparentní substrát podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zdroj cínu pro uvedenou povlakovou vrstvu se volí ze skupiny zahrnující SnCl_4 a monobutyltrichlorcín (MBTC).
- 30 14. Povlečený transparentní substrát podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zdroj antimonu pro uvedenou vrstvu povlaku se volí ze skupiny zahrnující SbCl_5 , SbCl_3 , organické sloučeniny antimonu, jako je například $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{Cl}_{1,7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1,3}$, $\text{Cl}_2\text{SbOCHClCH}_3$, $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{CHCH}_3\text{Cl}$ a $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.
- 35 15. Povlečený transparentní substrát podle z některého předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zdroj přísady pro uvedenou povlakovou vrstvu se volí z chloridů nebo organo-kovových sloučenin dotýcného prvku.
- 40 16. Povlečený transparentní substrát podle nároku 2 nebo 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že podkladová vrstva obsahuje oxid hlinitý a malý podíl oxidu vanadu.
17. Povlečený transparentní substrát podle nároku 16, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že geometrická tloušťka podkladové vrstvy leží mezi 40 a 100 nm.
- 45 18. Povlečený transparentní substrát podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že podkladová vrstva dodává povlaku neutrálnější odstín v odrazu.
19. Povlečený transparentní substrát podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že solární faktor (FS) činí nejvýše 70, výhodně nejvýše 65 %.
- 50 20. Povlečený transparentní substrát podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že má propustnost světla (TL) mezi 35 a 76 %.

21. Povlečený transparentní substrát podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že povlaková vrstva sestává v podstatě z oxidované směsi cínu, antimonu a přísady.
22. Povlečený transparentní substrát podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že povlaková vrstva sestává z oxidované směsi cínu, antimonu a přísady.
23. Zasklívací panel, **vyznačující se tím**, že obsahuje povlečený transparentní substrát podle kteréhokoliv z předchozích nároků.
24. Zasklívací panel podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že obsahuje dvě nebo více tabulí substrátu, z nichž jedna je povlečeným průhledným substrátem podle kteréhokoliv nároku 1 až 22.
25. Zasklívací panel podle nároku 23 nebo 24, pro použití jako zasklívací panel budovy.
26. Zasklívací panel podle nároku 23 nebo 24, pro použití jako okno vozidla.
27. Zasklívací panel podle některého z nároků 23 až 26, **vyznačující se tím**, že povlak podle vynálezu je umístěn čelem k vnějšku budovy nebo vozidla.
28. Zasklívací panel podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že povlak podle vynálezu je umístěn na vnější straně vnější tabule.
29. Způsob výroby transparentního povlečeného substrátu, zahrnující pyrolytické ukládání povlakové vrstvy ze směsi reakčních složek na substrát chemickým nanášením z par (CVD), kde povlaková vrstva obsahuje oxid cínu a antimonu s molárním poměrem Sb/Sn v rozmezí od 0,01 do 0,5 a uvedená směs reakčních složek obsahuje zdroj cínu a zdroj antimonu, **vyznačující se tím**, že směs reakčních složek dále obsahuje přísadu obsahující jeden nebo více prvků ze skupiny zahrnující hliník, chrom, kobalt, železo, mangan, hořčík, nikl, vanad, zinek a zirkonium, přičemž je prostá fluoru, uvedená přísada je přítomna v reakční směsi v množství v rozmezí od 0,2 do 3,6 % hmotnostních a takto povlečený substrát má odrazivost (RL) alespoň 10 %.
30. Způsob podle nároku 29, **vyznačující se tím**, že povlaková vrstva se nanáší při teplotě v rozmezí od 550 do 750 °C.
31. Způsob podle nároku 29 nebo 30, **vyznačující se tím**, že se povlaková vrstva vytváří na tabuli skla v tunelové peci nebo na pásu skla během výroby, kdy jsou ještě horké.
32. Způsob podle některého z nároků 29 až 31, **vyznačující se tím**, že se mezi substrátem a uvedenou povlakovou vrstvou vytvoří podkladová vrstva.
33. Způsob podle nároku 32, **vyznačující se tím**, že se podkladová vrstva vytváří pyrolyticky v neúplně oxidovaném stavu kontaktováním substrátu s materiálem prekurzoru podkladové vrstvy v komoře pro vytvoření podkladové vrstvy v přítomnosti kyslíku v množství nedostatečném pro plnou oxidaci materiálu podkladu na substrátu.
34. Způsob podle nároku 32, **vyznačující se tím**, že podkladovou vrstvou je oxid hlinitý s malým podílem oxidu vanadu.
35. Způsob podle některého z nároků 32 až 34, **vyznačující se tím**, že geometrická tloušťka podkladu je mezi 40 a 100 nm.
36. Způsob podle některého z nároků 29 až 35, **vyznačující se tím**, že uvedená povlaková vrstva obsahuje oxid cínu a antimonu v molárním poměru Sb/Sn v rozmezí od 0,01 do 0,24.

37. Způsob podle nároku 36, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že uvedená povlaková vrstva obsahuje oxid cínu a antimonu v molárním poměru Sb/Sn v rozmezí od 0,03 do 0,21.

- 5 38. Způsob podle některého z nároků 29 až 36, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že přísada obsahuje jeden nebo více prvků ze skupiny zahrnující hliník, chrom, kobalt, železo, mangan, hořčík, nikl, vanad a zinek.

10

Konec dokumentu
