

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C03C 17/245
C03C 17/25 C03C 17/34



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99800508.8

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 26 日 [11] 授权公告号 CN 1128770C

[22] 申请日 1999.3.17 [21] 申请号 99800508.8 [30] 优先权 [32] 1998. 3. 20 [33] GB [31] 9806030.4 [86] 国际申请 PCT/BE99/00035 1999.3.17 [87] 国际公布 WO99/48827 英 1999.9.30 [85] 进入国家阶段日期 1999.12.8 [71] 专利权人 格拉沃贝尔公司 地址 比利时布鲁塞尔 [72] 发明人 P·勒格兰德 审查员 苗 强	[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利 商标事务所 代理人 龙传红
权利要求书 3 页 说明书 13 页	

[54] 发明名称 具有高反射率的太阳控制涂层基体
[57] 摘要

一种具有较高反射率(RL)的太阳控制涂层基体，它包括热解形成的涂层，该涂层含有锡和锑的氧化物，Sb/Sn 摩尔比为 0.01 - 0.5，其特征在于该涂层还含有一种添加剂，它选自铝、铬、钴、铁、锰、镁、镍、钒、锌和锆并且没有氟，从而所涂覆的基体具有至少 10% 的反射率。本发明还涉及一种用于制备这种涂层基体的方法以及包含这种涂层基体的玻璃窗。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种透明的基体，其上带有用热解法形成的涂层，该涂层含有氧化锡和氧化锑，Sb/Sn 摩尔比为 0.01-0.5，其特征在于该涂层的厚度为 100 - 500nm，并且该涂层还含有一种添加剂，该添加剂包括铝、铬、钴、铁、锰、镁、镍、钒、锌和锆中的一种或多种并且不含氟，从而所涂覆的基体至少具有 10% 的反射率 (RL)。

2. 一种透明的基体，其上带有用热解法形成的涂层，该涂层含有氧化锡和氧化锑，Sb/Sn 摩尔比为 0.01-0.5，其特征在于该涂层还含有一种添加剂，该添加剂包括铝、铬、钴、铁、锰、镁、镍、钒、锌和锆中的一种或多种并且不含氟，并且所述涂覆的基体还含有位于所述基体与所述涂层之间的底涂层，从而所涂覆的基体至少具有 10% 的反射率 (RL)。

3. 如权利要求 1 或 2 所说的带涂层的透明基体，其中所说的涂层中的 Sb/Sn 摩尔比为 0.03-0.21。

4. 如权利要求 3 所说的带涂层的透明基体，其中所说的涂层中的 Sb/Sn 摩尔比为 0.03-0.16。

5. 如权利要求 1 或 2 所说的带涂层的透明基体，其中添加剂选自铝、铬、钴、铁、锰、镁、镍、钒和锌。

6. 如权利要求 1 或 2 所说的带涂层的透明基体，其中该添加剂选自铝、铬、钴、铁、镁和锌。

7. 如权利要求 1 或 2 所说的带涂层的透明基体，其中该添加剂选自铬、铁和镁。

8. 如权利要求 1 或 2 所说的带涂层的透明基体，其中反射率 (RL) 至少为 13%。

9. 如权利要求 2 所说的带涂层的透明基体，其中所说的涂层厚度为 100 - 500nm。

10. 如权利要求 1 或 2 所说的带涂层的透明基体，其中所说的涂层厚度为 220 - 500nm。

11. 如权利要求 1 或 2 所说的带涂层的透明基体, 其中用于所说的涂层的锡源选自 SnCl_4 或单丁基三氯化锡 (“MBTC”)。

12. 如权利要求 1 或 2 所说的带涂层的透明基体, 其中用于所说的涂层的锑源选自 SbCl_5 , SbCl_3 , 有机锑化合物, 如 $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{Cl}_{1.7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1.3}$, $\text{Cl}_2\text{SbOCHClCH}_3$, $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{CHCH}_3\text{Cl}$ 和 $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 。

13. 如权利要求 1 或 2 所说的带涂层的透明基体, 其中用于所说的涂层的添加剂的源选自各种元素的氯化物或有机金属化合物。

14. 如权利要求 1 所说的带涂层的透明基体, 其中在基体与所说的涂层之间还有底涂层。

15. 如权利要求 14 所说的带涂层的透明基体, 其中底涂层包括带有少量氧化钒的氧化铝。

16. 如权利要求 15 所说的带涂层的透明基体, 其中底涂层的几何厚度为 40 - 100nm。

17. 如前面权利要求 14 - 16 中任意一个所说的带涂层的透明基体, 其中底涂层使涂层更显中性反射色调。

18. 如权利要求 1 或 2 所说的带涂层的透明基体, 其中太阳因子 (FS) 最高为 70%, 优选地最高为 65%。

19. 如权利要求 1 或 2 所说的带涂层的透明基体, 其透光率 (TL) 为 35 - 76%。

20. 如权利要求 1 或 2 所说的带涂层的透明基体, 其中所述涂层主要由氧化锡和氧化锑的混合物及添加剂组成。

21. 如权利要求 1 或 2 所说的带涂层的透明基体, 其中所述涂层由氧化锡和氧化锑的混合物及添加剂组成。

22. 一种玻璃窗, 它包括如前面任意一个权利要求所说的带涂层的透明基体。

23. 如权利要求 22 所说的玻璃窗, 它包括两块或两块以上如权利要求 1 - 21 中任意一个所说的带涂层的透明基体。

24. 如权利要求 22 或 23 中所说的玻璃窗, 用作建筑物玻璃窗。

25. 如权利要求 22 或 23 中所说的玻璃窗, 用作车辆玻璃窗。
26. 如权利要求 22 或 23 中所说的玻璃窗, 其中本发明的涂层朝向建筑物或车辆的外面。
27. 如权利要求 22 中所说的玻璃窗, 其中本发明的涂层位于外层板的外表面上。
28. 一种形成透明涂层基体的方法, 它包括在基体上通过化学汽相沉积法 (CVD) 由一种反应混合物热解沉积一种涂层, 该涂层含有氧化锡和氧化锑, Sb/Sn 摩尔比为 0.01-0.5, 所说的反应混合物包括锡源和锑源, 其特征在于该反应混合物还含有一种添加剂, 该添加剂包括铝、铬、钴、铁、锰、镁、镍、钒、锌和锆中的一种或多种并且不含氟, 该添加剂在反应混合物中的存在量范围为 0.2-3.6wt%, 从而所涂覆的基体至少具有 10% 的反射率 (RL)。
29. 如权利要求 28 所说的方法, 其中所述涂层的沉积温度为 550 - 750℃。
30. 如权利要求 28 或 29 所说的方法, 其中涂层是在隧道窑中的玻璃板上或在成形过程中的且仍然热的玻璃带上形成的。
31. 如权利要求 28 或 29 所说的方法, 其中在基体与所说的涂层之间形成底涂层。
32. 如权利要求 31 所说的方法, 其中底涂层是不完全氧化的状态下热解形成的, 它是通过将基体在底涂覆室中与底涂层前体在氧的存在下接触, 其中氧的量不足以将基体上的底涂层完全氧化。
33. 如权利要求 31 所说的方法, 其中底涂层是带有少量氧化钒的氧化铝。
34. 如权利要求 31 所说的方法, 其中底涂层的几何厚度为 40 - 100nm。

具有高反射率的太阳控制涂层基体

本发明涉及一种具有高反射率的太阳控制涂层基体以及制造这种涂层基体的方法。

透明太阳控制玻璃板用作建筑物外墙玻璃的需要越来越大。除了美观以外，这些玻璃还提供了防止太阳辐射及其眩光作用、使该建筑物中的居住者抵抗过热和刺眼的好处。

玻璃窗至少包括一块透明基体材料，典型地为钠钙硅玻璃，其上带有涂层以提供所需的特定性能。太阳控制要求是该玻璃窗不能放大部分的总入射太阳辐射透过，从而防止建筑物内部过热。总入射太阳辐射的透过率可以用“太阳因子”（FS）来表示。用于本文中时，术语“太阳因子”是指直接透过的总能量与吸收并且从侧面由该能源再辐射的能量之和，与入射在涂层基体表面上的总入射能量的百分比。

虽然试图将玻璃窗用于建筑物上的建筑学家以前一直尝试使窗玻璃具有较低的反射水平，但是人们对美学的不断改变导致了人们不断要求玻璃窗具有较高的反射水平，同时还要保持较低的太阳因子。

本文中所说的涂层基体的性能是基于国际照明委员会（CIE）的标准定义。

“透光率”（TL）是透过基体的光通量，它是入射光通量的一个百分比。

“反射率”（RL）是由该基体反射的光通量，它是入射光通量的一个百分比。

用于建筑物玻璃窗中的涂层基体的“选择性”是指透光率与太阳因子的比（TL/FS）。

基体颜色的“纯度”是指用光源 C 测定的透过光或反射光的激发纯度。根据线性刻度，它是特定的，根据该线性刻度，所定义的白色光源的纯度为 0，纯色为 100% 纯度。光源 C 表示色温为 6700 开氏度

的平均日光。

术语“折射率”(n)的定义参见 CIE 国际照明词汇, 1987, P138。

“主波长”(λ_D)是涂层基体透过或反射的峰值波长。

已知有多种技术可以用于在玻璃质基体上形成涂层, 包括热解法。热解法通常其优点在于产生硬的涂层, 因而可以不需要保护层。通过热解法形成的涂层有稳定的耐磨性和耐腐蚀性。可以认为这是由于该方法包括在热基体上沉积涂层材料。热解法通常还比其它涂覆方法如溅射法便宜, 特别是在设备投资方面。

人们已经提出采用多种涂覆材料来改变玻璃窗的光学性能。人们已经广泛采用氧化锡(SnO₂), 它常常与其它材料如其它金属氧化物结合起来使用。

本申请人的英国专利 1455148 公开了一种在基体上热解形成一种或多种氧化物涂层(如 ZrO₂, SnO₂, Sb₂O₃, TiO₂, Co₃O₄, Cr₂O₃, SiO₂)的方法, 它主要是通过喷涂金属或硅的化合物, 从而改变基体的透光性和/或光反射性。我们的英国专利 2078213 涉及通过两次独立的喷涂而热解形成涂层的方法从而达到高速涂覆, 该专利公开了掺有氟或锑的氧化锡涂层。我们的英国专利 2200139 涉及由含有至少两种添加剂如氧化剂、氟源和金属源的前体形成热解氧化锡涂层的技术。

已经发现采用具有少量氧化锑的氧化锡涂层可以提供光学性能的几种有益组合。我们的英国专利申请 2302101 和 2302102 描述了包括氧化锡和氧化锑的热解涂层组成的防太阳玻璃窗, 其中 Sb/Sn 摩尔比为 0.01 - 0.5。GB2302101 的涂层是通过液体涂覆法而涂覆的并且其厚度至少为 400 纳米, 透光率低于 35%, 选择性至少为 1.3。GB2302102 的涂层是通过化学汽相沉积法(CVD)而涂覆的并且其太阳因子低于 70%。

本发明的目的在于提供热解法形成的涂层基体, 它具有太阳屏蔽性能和较高的反射度。

我们已经发现这个目的和其它一些有用的目的可以通过在将由氧化锡和氧化锑组成的热解涂层涂覆到基体上时包含一些确定的添加剂

而实现。

因此,根据本发明的第一方面,它提供了一种透明的基体,其上带有用热解法形成的涂层,该涂层含有氧化锡和氧化锑, Sb/Sn 摩尔比为 0.01-0.5, 其特征在于该涂层还含有一种添加剂,该添加剂包括铝、铬、钴、铁、锰、镁、镍、钒、锌和锆中的一种或多种并且不含氟,从而所涂覆的基体至少具有 10% 的反射率 (RL)。

本发明还提供了一种形成透明涂层基体的方法,它包括在基体上由一种反应混合物热解沉积一种涂层,该涂层含有氧化锡和锑, Sb/Sn 摩尔比为 0.01-0.5, 所说的反应混合物包括锡源和锑源, 其特征在于该涂层还含有一种添加剂,该添加剂包括铝、铬、钴、铁、锰、镁、镍、钒、锌和锆中的一种或多种并且不含氟,从而所涂覆的基体至少具有 10% 的反射率 (RL)。

已经发现通过如上所说的添加剂改性的氧化锡和氧化锑的涂层(本文中称为“改性的氧化锡/锑涂层”)保持了无添加剂涂层的防太阳性能但是表现出更高的反射率。

根据本发明的涂层基体可以用作单板玻璃窗或者也可以用于多层玻璃窗中或夹层玻璃窗组合件中。在多层玻璃窗或夹层组合件中,优选地只有组成板中的一块带有该涂层。

虽然本发明主要是针对用于建筑物的玻璃窗而描述的,但是本发明的玻璃窗适用于其它运用中,例如车辆玻璃窗,特别是车辆太阳顶窗。

由于通过热解法形成的涂层通常与通过其它方法形成的涂层具有更高的机械抗力,因此涂层位置可以根据玻璃窗所获得的性能进行选择,而不是要考虑保护涂覆表面以免暴露,从而发生磨损或腐蚀。

根据本发明的涂层基体板优选地具有大约 70% 或更低的太阳因子,优选地最多为 65%。在多层玻璃窗的情况下,将涂层放在外表面上,即朝着能源,通常可以改善太阳因子,使之超过将涂层面背着能源所获得的效果。

涂层中的 Sb/Sn 摩尔比优选地至少为 0.03,最优选地为至少 0.05。

这样可以有助于确保高吸收。另一方面，考虑到为了达到更高的透光率（TL），该摩尔比优选地应低于 0.21。最优选地，该比率低于 0.16，这是因为超过该值，涂层显示出过分的吸收，同时选择性较差。

较为合理的是该玻璃窗可以透过适当比例的可见光，从而使建筑物或车辆内具有良好的自然照明和良好的向外可见性。因此这就需要增加涂层的选择性，即增加透光率与太阳因子的比率。优选地选择性可以尽可能地高。本发明的涂层基体的透光率（TL）典型地根据所使用的添加剂为 35 - 76%。

优选地，改性的氧化锡/锑涂层的厚度为 100 - 500 纳米。

如上所说，在现有技术如 GB2078213 中，人们曾提出在锡/锑氧化物涂层中的一种组成成分是氟，举例来说，它是由含有锡、锑和氟的反应物形成的，其中 Sb/Sn 比 = 0.028，F/Sn = 0.04。但是我们发现氟的存在会阻碍锑进入到涂层中。举例来说，含有锑和锡、Sb/Sn 比 = 0.028 的反应物形成 Sb/Sn 比约为 0.057 的涂层，而相同的反应物加上含氟、F/Sn = 0.04 的反应物形成 Sb/Sn 比约为 0.038 的涂层。因此氟特别需要从本发明的涂层中排除。

优选地，为了达到较高的光学质量，产品中的任何混浊度应低于 2%。通过采用底涂层而降低混浊度的可能性将在后面进行描述。

优选的从中选择添加剂的金属组包括铝、铬、钴、铁、锰、镁、镍、钒、锌和锆。采用这些添加剂可以制造出具有较低混浊度水平的涂层。

另一组优选的从中选择添加剂的金属组包括铝、铬、钴、铁、锰和锌。这些添加剂对产品的反射率具有最好的影响。

因此为了形成具有较高率和较低混浊度水平的涂层，添加剂优选地选自铝、铬、钴、铁、镁和锌，更优选地选自铬、铁和镁。铬是最优选的，它可以使产品达到较高的反射率和非常低的混浊度水平并且它具有中性反射。

正如在与本申请相同申请日的我们的未决申请中所说和所请求保护的那样，该涂层的反射率还可以通过涂覆一层外层反射层而得到提

高, 该外层反射层的几何厚度为 30 - 150nm 并且折射率为 2.0-2.8。

将热解涂层涂覆到平板玻璃上最好是当玻璃刚成时进行, 例如当玻璃离开浮法玻璃生产线时。这样具有经济效益, 避免需要将玻璃重新加热以进行热解反应, 并且由于新形成的玻璃表面处于原始状态而提高了涂层质量。

优选地, 锡源选自 SnCl_4 和单丁基三氯化锡 (“MBTC”) 中的一种或两种。锑源可以选自 SbCl_5 , SbCl_3 , 有机锑化合物, 如 $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{Cl}_{1.7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1.3}$, $\text{Cl}_2\text{SbOCHClCH}_3$, $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{CHCH}_3\text{Cl}$ 和 $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 中的一种或多种。添加剂的源类似地可以各种元素的合适氯化物或有机金属化合物。

将锡、锑和添加剂的源优选地形成一种起始溶液, 在本文中称为“反应混合物”, 从而同时涂覆到基体上。

可以将该反应混合物通过化学汽相沉积 (CVD 或“汽相热解”) 或作为液体喷涂 (“液体热解”) 而涂覆到基体上。特别是对于液体喷涂沉积来说, 锡、锑和添加剂在所形成的涂层中的比例可以明显地与在反应混合物中的比例不一样, 因此必须改变反应物的相对浓度, 从而获得在涂层中具有所需比例的涂层。

在该反应混合物中, 锡的比例典型地为 20 - 45% 重量并且锑的比例典型地为总混合物重量的 0.5-2.5%。添加剂的比例优选地为 0.2-3.6% 重量。由于难以在制得的涂层中获得添加剂的比例, 因此添加剂的用量在形成反应混合物的阶段测定。

为了通过 CVD 法形成改性氧化锡/锑涂层, 将该基体在涂覆室中与包括锡源、锑源和添加剂源的反应混合物接触。该反应混合物典型地通过第一喷嘴供入。当该混合物包括在室温下是液体的氯化物时, 它会在无水载体气体如氮气的热流中汽化。通过这些反应物在载体气体中雾化可以有助于汽化。为了产生氧化物, 将氯化物存在于通过第二喷嘴导入的水蒸汽中。

用于形成这种涂层的方法和装置例如公开在 FR2348166 或 FR2648453 A1 中。这些方法和装置可以形成具有较好光学性能的特别

强的涂层。

为了通过喷涂法形成涂层，可以将基体与含有锡、锑和添加剂的源的料滴喷射物相接触。该喷涂通过一个或多个沿一条路径排列的喷嘴而涂覆，该路径提供了横穿所涂覆的带宽度的涂覆。

CVD 在提供规则厚度和组成的涂层方面比喷涂液体有优势，例如当该产品覆盖一个较大面积时，涂层的均匀性较为重要。喷涂涂层势必会留下喷射料滴和喷枪移动的痕迹。此外，喷涂的液体的热解在很大程度上局限于氧化物涂层如 SnO_2 和 TiO_2 的制备。而且难以用喷涂液体形成多层涂层，这是因为每一次涂覆沉积均会导致基体明显冷却。此外，CVD 在原料方面较为经济，从而导致较低的消耗。

但是除了喷涂法的这些缺陷以外，不管怎么说，该方法较为方便并且涂覆成本低，而且可以采用简单的设备。因此人们经常会采用这种方法，特别是用于形成厚涂层。

需要的话，还可以在基体和改性氧化锡/锑涂层之间设置一层中间涂层，作为改性涂层的“底涂层”，从而调整涂层的光学性能。举例来说，已经发现在钠钙硅玻璃基体上由氯化锡热解沉积氧化锡涂层的过程中，氯化钠由于玻璃与涂覆母料或其反应产物的反应会导入到涂层中，从而导致涂层发变混浊。底涂层的存在可以降低或消除混浊。底涂层的一个作用在于抑制钠离子由钠钙硅玻璃基体的迁移进入改性氧化锡/锑涂层，不管是通过扩散法还是其它方法。这种扩散可能会在形成涂层的过程中或者在后续的高温处理中发生。

我们已经发现对于氧化锡/锑涂层来说，所选择的底涂层可以使反射产生更中性的色调，这一点被人们广泛认为是增加了涂层的美观。

在本发明的一种实施方案中，底涂层可以通过将基体底涂层室中与底涂层母料在氧的存在下接触但不足以使基体上的底涂层材料完全氧化而在不完全氧化的状态下热解形成。词“不完全氧化的材料”在本文中用来表示真正的亚氧化物，也就是说多价元素的低价氧化物，如 VO_2 或 TiO_2 ，也可以表示在其结构中含有氧空隙的氧化物材料，后一种材料的例子是 SiO_x ，其中 x 小于 2，它具有 SiO_2 的通式，但是在

二氧化物中存在一定比例的本应被氧填充的空隙。

优选的用于底涂层的材料的例子是具有较小比例的氧化钒的氧化铝。这种氧化铝/钒材料公开在 GB2248243 中。这种材料的底涂层的几何厚度为 40 - 100nm, 优选地为约 80nm。

如果将带有不完全氧化的涂层的玻璃基体向氧化环境暴露足够长的时间, 则涂层会完全氧化, 从而失去其所需性能。因此在它仍然处于不完全氧化的状态并且该基体仍然是热的时, 在这种底涂层上再涂覆一层改性的氧化锡/锑涂层, 从而使该底涂层保持在不完全氧化的状态下。新形成的带底涂层的玻璃基体可以向氧化气氛如空气暴露并且在底涂层被再涂覆之前的时间(不会损坏底涂层的性能)取决于暴露时的玻璃温度和底涂层的性能。

较为有利的是, 所说的底涂覆室被一种还原气氛包围。这样有助于防止氧进行该室中并且可以更好地控制氧化条件。底涂层反应所需的氧不一定是纯氧, 因此可以由受控空气源提供。

引入本发明的涂层基体的玻璃窗可以按照下面所说方式制造。每一个热解涂覆步骤可以在至少 400℃, 理想地为 550 - 750℃下进行。可以在沿隧道窑移动的玻璃板上或者在成形过程中仍然是热的玻璃带上形成涂层。这些涂层可以在位于玻璃带形成设备之后的退火窑内形成, 也可以在浮抛窑内在仍然漂浮在熔融锡浴上的玻璃带上表面上形成。

下面将参照非限制性实施例对本发明作更详细的描述。

在这些实施例中, 涂层中的 Sb/Sn 摩尔比通过 X 射线分析技术测定, 其中对各种元素的 X 射线量进行比较。尽管这种技术不像用化学试剂进行校准的那样准确, 但锑与锡的相似性意味着它们对 X 射线有着相似的反应。因此所测得的各种成分数量的比率提供了它们摩尔比的近似值。

在所附表第一行中的字首(TL, TE等)定义同上。

实施例 1-3

在厚度为 6mm 的透明的钠钙硅浮法玻璃上, 在位于浮抛室(玻璃在该处的温度为 550℃ 以上) 某个位置的涂覆站中涂覆涂层。反应混合物溶液包括单丁基三氯化锡(“MBTC”)、 $\text{Cl}_{1.7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1.3}$ 、一种铬前体和 4% 重量稳定剂甲基异丁基酮 $\text{C}_4\text{H}_9\text{COCH}_3$, 将该反应混合物通过往复式喷射头喷涂到玻璃上, 从而形成包括锡、锑和铬的氧化混合物的涂层。溶液中 Sn, Sb 和 Cr 的比例分别为 37.35%, 0.783% 和 0.5% 重量, 即溶液中的 Sb/Sn 比为 0.02。附表 1 中表示所形成的涂层基体的厚度及其 Sb/Sn 比, 还有反射率和其它光学性能。

对于其它实施例来说, 按照实施例 1 的工艺, 但在选择添加剂及其在反应混合物中的比例方面有所变化, 如下表 2 中所示。各种成分的比例均是整个混合物重量的百分比。

应当明白在不同实施例之间进行的各个反射率的比较仅仅是针对相同的厚度和 Sb/Sn 比, 这是因为这些参数对于反射率来说是极为重要的。举例来说, 相同组成的两种涂层由于厚度的不同会表现出不同的反射率。

实施例 1-4 表明作为添加剂的铬使涂层具有较低的混浊度和较高的反射率。如果在玻璃和涂层之间沉积一层 SiO_2 底涂层(参见实施例 4), 则有时会出现混浊度但非常低。

采用 Fe 作为添加剂的实施例和采用 Mg 作为添加剂的实施例均表现出较高的反射率。

表 1

实施例	添加剂成分	溶液中的 添加剂	TL	RL	TE	FS	TL/FS	TL/TE	混浊度(带底涂 层的混浊度)	厚度	[Sb]/ [Sn]
		%	%	%	%	%				nm	
1	Cr	0.5	69	15.7	58	65	1.06	1.19	1.5	368	0.05
2	Cr	1	67	16.5	61	67	1.00	1.10	3	364	0.05
3	Cr	2	61	16	60	66	0.92	1.02	1	319	0.06
4	Cr	1	53	17	43	54	0.98	1.23	1.6(0.26)	392	0.12
5	Fe	0.5	69	17	62	68	1.01	1.11	1.5	310	0.17
6	Fe	1	53	11	42	54	0.98	1.26	1.5	345	0.17
7	Fe	2.4	62	20	58	64	0.97	1.07	6.7	331	0.21
8	Mg	0.5	69	14	59	67	1.03	1.17	3.5	337	0.09
9	Zn	1	53	15	46	57	0.93	1.15	1.3	307	0.09
10	Al	0.9	55	14	48	58	0.95	1.15	1.2	323	0.22
11	Co	3.55	48	14	40	52	0.92	1.20	6.4(1.27)	307	0.24
12	Mn	0.5	46	10	37	51	0.90	1.24	1.6	331	0.17
13	Ni	0.35*	39	10	36	49	0.80	1.08	0.47	241	0.20
14	V	5	49	11	41	53	0.92	1.20	0.68	329	0.24
15	Zr	2	58	12	44	55	1.05	1.32	6.5	389	0.06
16	Zr	2	44	11	32	47	0.94	1.38	20.5(12.4)	573	0.06
对比 1	Sb 单独	0.07	34	10	32	46	0.74	1.06	0.54	337	0.21
对比 2	Sb 单独	0.02	71	12	57	65	1.09	1.25	0.4	264	0.06
对比 3	Sb 单独	0.04	41	12	32	47	0.87	1.28	0.78	350	0.11

*溶液还含有 0.1%Ti 以改善镍化合物的稳定性

表 2

实施例	金属含量	Sn 含量%重量	Sb 含量%重量	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	3.55%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

实施例 14

反应混合物溶液包括单丁基三氯化锡（“MBTC”）、 SbCl_3 、一种钒前体（三乙酰丙酮化钒）和 4% 重量稳定剂甲基异丁基酮 $\text{C}_4\text{H}_9\text{COCH}_3$ ，将该反应混合物通过往复式喷射头喷涂到玻璃上，从而形成包括锡、锑和钒的氧化混合物的涂层。溶液中的 Sb/Sn 比为 0.07。该实施例获得的反射率较低。

实施例 15 和 16

按照实施例 1 的工艺，其不同之处在于选择添加剂及其在反应混合物中的比例。该添加剂是锆。

这些实施例表现出较好的反射率但混浊度较高，即使是有底涂层。

实施例 17-27

在厚度为 6mm 的透明的钠钙硅浮法玻璃上, 在位于浮抛室(玻璃在该处的温度为 550℃ 以上) 某个位置的涂覆站中涂覆底涂层。将 220 克/升乙酰丙酮化铝和 12 克/升三乙酰丙酮化钒在冰醋酸中的溶液通过往复式喷射头喷涂到玻璃上, 从而形成包括铝和钒的氧化混合物涂层。

将带有底涂层的玻璃基体移动到第二涂覆站, 将包括单丁基三氯化锡(“MBTC”)、 $\text{Cl}_{1.7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1.3}$ 和一种添加剂前体的反应混合物溶液通过往复式喷射头喷涂到玻璃上, 从而形成包括锡、锑和铝的氧化混合物涂层。溶液中添加剂和 Sb/Sn 比如表 3 中所示, 其中还表示了所形成的涂层基体的厚度及其 Sb/Sn 比, 还有反射率和其它光学性能。

实施例 28-33

将在实施例 17 和 18 中形成的涂层玻璃基体形成双玻璃窗, 它包括涂层基体和类似的但没有涂层的钠钙硅玻璃板。

所形成的玻璃窗的反射率和其它光学性能如表 4 中所示。涂层的位置用 P1、P2 或 P3 表示, 其中 P1 表示外层玻璃板向外的表面, P2 表示外层玻璃板向内的表面, P3 表示内层玻璃板向外的表面。为了便于与双层玻璃窗进行比较, 在表 3 中重复了实施例 17 和 18(用整块板)的结果。

表 3

实施例	添加剂	溶液中 添加剂	溶液中 Sb/Sn	TL	λ_0	纯度 (TL)	RL(CS)	λ_0	纯度 (RL)	TE	FS	TL/TE	TL/FS	混浊度	Sb/Sn	厚度
		%		%	nm	%	%	nm	%	%	%			%		nm
17	Cr	0.5	0.02	75.9	552	1.6	13	600	2.6	64.8	71.2	1.17	1.07	0.29	0.06	240
18	Cr	0.5	0.04	61.7	488	2.3	13.1	576	10	53.2	62.1	1.16	0.99	0.18	0.15	220
19	Cr	0.5	0.04	65	486	2.7	13.7	565	5.4	55.6	64.6	1.17	1.01	0.2	0.13	190
20	Cr	2	0.07	70	571	8.8	11.1	-566	15.7	61.6	68.7	1.14	1.02	1.47	0.15	240
21	Mg	0.5	0.07	74.3	569	2.5	14.1	574	7.4	67.4	73	1.10	1.02	1.04	0.10	220
22	Fe	0.5	0.07	68.8	568	8.8	14.3	-544	12.3	61.1	68.3	1.13	1.01	1.87	0.20	320
23	Fe	2.4	0.07	74.5	571	11.3	12.9	-567	18.5	66.6	71.9	1.12	1.04	0.59	0.23	240
24	Fe	1	0.07	64.4	543	2	11.9	-531	9.5	53.1	62.6	1.21	1.03	0.73	0.23	240
25	Al	0.9	0.07	66.6	570	6.8	11.1	-567	12.9	60	67.6	1.11	0.99	0.31	0.32	220
26	Zn	1	0.07	67.7	556	3.4	12.7	-555	12.3	57.2	65.5	1.18	1.03	1.38	0.24	250
27	Mn	0.5	0.07	51.9	484	6	10.1	-552	5.1	41.1	54.2	1.26	0.96	1.13	0.17	340
对比	Sb单独	0	0.07	29.6	476	11.9	9.6	-500	4	32.5	47.9	0.91	0.62	0.55	0.24	240

表 4

实施例	位置	TL	λ_D	纯度 (TL)	RL (CS)	λ_D	纯度 (RL)	TE	FS	FL/TE	TL/FS	混浊度	Sb/Sn	厚度
		%	nm	%	%	nm	%	%	%			%		nm
17	整块板	75.9	552	1.6	13	600	2.6	64.8	71.2	1.17	1.07	0.29	0.06	240
28	P1	69.6	562	1.9	17.8	584	2.4	58.1	63.6	1.20	1.09			
29	P2	69.6	551	1.8	17.1	575	7.1	58.1	63.8	1.20	1.09			
30	P3	69.6	551	1.8	18.6	585	1.3	58.1	70.7	1.20	0.98			
18	整块板	61.7	488	2.3	13.1	576	10	53.2	62.1	1.1	0.99	0.18	0.15	220
31	P1	56.5	490	2.3	16.3	575	6.9	47.7	54.2	1.18	1.04			
32	P2	56.7	490	2.2	14.1	558	6.7	47.8	54.4	1.19	1.04			
33	P3	56.7	490	2.2	18.7	573	5.4	47.8	67.3	1.19	0.84			

CS=涂层侧