

# **REPUBLIK** ÖSTERREICH **Patentamt**

(10) Nummer: AT 408 978 B

(12)

## PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer:

977/96

(51) Int. Cl.7: C03C 17/34

(22) Anmeldetag:

05.06.1996

(42) Beginn der Patentdauer:

15.09.2001

(45) Ausgabetag:

25.04.2002

(30) Priorität:

09.06.1995 GB 9511691 beansprucht. 12.07.1995 GB 9514190 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

GB 866332A GB 1517341A GB 2044137A GB 2078213A US 4859496A US 4873352A US 4900634A US 5382383A

(73) Patentinhaber: **GLAVERBEL** B-1170 BRÜSSEL (BE).

(72) Erfinder:

**TERNEU ROBERT** THIMEON (BE). **LEGRAND PHILIPPE** SOIGNIES (BE). HANNOTIAU MICHEL PIETRAIN (BE). SCHUTZ ALAIN GOSSELIES (BE).

(54) VERGLASUNGSSCHEIBE MIT SOLARABSCHIRMUNGSEIGENSCHAFTEN UND EIN VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER SOLCHEN SCHEIBE

Eine Verglasungsscheibe umfaßt ein glasartiges Substrat, das eine pyrolytisch gebildete Zinn-/Antimonoxidbeschichtungslage aufweist, das Zinn und Antimon in einem molaren Sb/Sn-Verhältnis von 0,01 bis 0,5 enthält. Das beschichtete Substrat hat einen Solarfaktor FS von weniger als 70 %. Die Scheibe wird durch chemische Dampfabscheidung aus einem Gemisch von Reaktionspartnern gebildet, welches eine Quelle für Zinn und eine Quelle für Antimon enthalt.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Verglasungsscheibe bzw. eine Glasscheibe mit Solarabschirmungseigenschaften und ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Scheibe.

Reflektierende transparente Solarkontrollverglasungsscheiben sind ein wertvolles Material für Architekten geworden zur Verwendung für die Außenfassade von Gebäuden. Solche Scheiben haben ästhetische Qualitäten, da sie die unmittelbare Umgebung reflektieren und, da sie in einer Anzahl von Färbungen erhältlich sind, eine Designmöglichkeit liefern. Solche Scheiben haben auch technische Vorteile, indem sie die Bewohner eines Gebäudes gegen Sonneneinstrahlung durch Reflexion und/oder Absorption schützen und die verwirrenden Effekte von intensivem Sonnenschein beseitigen, was eine wirksame Abschirmung gegen das Gleissen gibt und den visuellen Komfort verbessert und die Ermüdung der Augen vermindert.

10

15

25

30

35

45

50

55

Vom technischen Standpunkt her ist es erwünscht, daß die Verglasungsscheibe einen nicht zu großen Teil der gesamten einstrahlenden Sonnenstrahlung durchläßt, damit das Innere des Gebäudes bei sonnigem Wetter nicht überhitzt wird. Die Durchlässigkeit der gesamten einfallenden Sonnenstrahlung kann ausgedrückt werden durch den "Solarfaktor". Wie hier benutzt, bedeutet der Ausdruck "Solarfaktor" die Summe der gesamten Energie die direkt durchgelassen wird und der Energie, die absorbiert und auf der Seite weg von der Energiequelle wieder ausgestrahlt wird als Anteil der gesamten Strahlungsenergie, die auf das beschichtete Glas einfällt.

Eine andere wichtige Anwendung von reflektierenden transparenten Solarkontrollverglasungsscheiben ist in Fahrzeugfenstern, insbesondere für Motorfahrzeuge oder Eisenbahnwagen, wo es das Ziel ist, die Insassen des Fahrzeugs gegen Sonnenstrahlung zu schützen. In diesem Fall ist der zu berücksichtigende Hauptenergiefaktor die Gesamtenergie, die direkt durchgelassen wird (TE), da die Energie, die anfänglich absorbiert und wieder ausgestrahlt wird (AE), durch die Bewegung des Fahrzeugs zerstreut wird. Das wesentliche Ziel der Fahrzeugscheibe ist es somit, einen geringen TE-Faktor zu haben.

Die Eigenschaften des hier diskutierten beschichteten Substrats beruhen auf den Standarddefinitionen der Internationalen Kommission für Beleuchtung - Commission Internationale de l'Eclairade ("CIE").

Die Standardbeleuchtungen bzw. -beleuchtungsmittel, die hier genannt sind, sind die CIE-Beleuchtung C und die Beleuchtung A. Die Beleuchtung C stellt durchschnittliches Tageslicht dar mit einer Farbtemperatur von 6700 °K. Die Beleuchtung A stellt die Strahlung eines Planck-Strahlers bei einer Temperatur von etwa 2856 °K dar.

Die "Lichtdurchlässigkeit" (TL) ist der Lichtfluß, der vom Substrat als Prozentsatz des einfallenden Lichtflusses durchgelassen wird.

Die "Lichtreflexion" (RL) ist der Lichtfluß, der von einem Substrat als Prozentsatz des einfallenden Lichtflusses reflektiert wird.

Die "Selektivität" eines beschichteten Substrats zur Verwendung in einer Bauverglasungsscheibe ist das Verhältnis der Lichtdurchlässigkeit zum Solarfaktor (TL/FS).

Die "Reinheit" (p) der Färbung des Substrats bezieht sich auf die Anregungsreinheit, die mit der Beleuchtung C gemessen wird. Sie ist gemäß einer linearen Skala spezifiziert, auf welcher eine definierte Weißlichtquelle eine Reinheit von Null hat und die reine Färbung eine Reinheit von 100 % hat. Die Reinheit eines beschichteten Substrats wird von der Seite gemessen, die entgegengesetzt der beschichteten Seite ist.

Der Ausdruck "Brechungsindex" (n) ist im CIE Internationalen Beleuchtungsvokabular 1987, Seite 138 definiert.

Die "dominante Wellenlänge"  $(\lambda_D)$  ist die Peakwellenlänge im Bereich der von einem beschichteten Substrat durchgelassen oder reflektiert wird.

Die "Emissionsfähigkeit"  $(\varepsilon)$  ist das Verhältnis der Energie, die von einer gegebenen Oberfläche bei einer gegebenen Temperatur emittiert wird zu der eines perfekten Ermittors (schwarzer Körper mit einer Emission von 1,0) bei der gleichen Temperatur.

Es sind eine Anzahl von Arbeitsweisen bekannt, um Beschichtungen auf einem glasartigen Substrat zu bilden, einschließlich der Pyrolyse. Die Pyrolyse hat im allgemeinen den Vorteil, eine harte Beschichtung zu erzeugen, was das Erfordernis für eine Schutzschicht beseitigt. Die durch Pyrolyse gebildeten Beschichtungen haben dauerhafte Abrieb- und Korrosionsbeständigkeitseigenschaften. Es wird angenommen, daß dies insbesondere auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß das Verfahren die Abscheidung von Beschichtungsmaterial auf ein Substrat bedingt, das heiß

ist. Die Pyrolyse ist auch im allgemeinen billiger als alternative Beschichtungsverfahren, wie Aufsprühen, insbesondere hinsichtlich der Betriebsinvestionen. Die Abscheidung von Beschichtungen durch andere Verfahren, beispielsweise Aufsprühen, führte zu Produkten mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften, insbesondere einer geringeren Beständigkeit gegen Abrieb und gelegentlich einem unterschiedlichen Brechungsindex.

Es wurde eine breite Vielzahl von Beschichtungsmaterialien für Verglasungsscheiben vorgeschlagen und für verschiedene gewünschte Eigenschaften der Verglasung. Zinnoxid, SnO<sub>2</sub>, wird in weitem Umfang benutzt, oft in Kombination mit anderen Materialien, wie anderen Metalloxiden.

10

20

25

30

35

40

45

55

Die GB- 1455148A lehrt ein Verfahren zur pyrolytischen Bildung einer Beschichtung von einem oder mehreren Oxiden auf einem Substrat, vor allem durch Aufsprühen von Verbindungen eines Metalls oder von Silicium, um die Lichtdurchlässigkeit und/oder die Lichtreflexion des Substrats zu modifizieren oder um ihm antistatische oder elektrisch leitfähige Eigenschaften zu verleihen. Zu ihren Beispielen von angegebenen Oxiden gehören ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und Gemische davon. Zinoxid (SnO<sub>2</sub>) wird als vorteilhaft betrachtet wegen seiner Härte und seiner Fähigkeit, antistatische oder elektrisch leitfähige Eigenschaften zu haben. Die GB- 2078213A betrifft eine aufeinanderfolgende Sprühmethode zur pyrolytischen Bildung einer Beschichtung auf einer glasartigen Unterlage und betrifft insbesondere Zinnoxid oder Indiumoxid als Hauptbeschichtungsbestandteile. Wenn der Metallvorläufer für die Beschichtung Zinnchlorid ist, ist dieses vorteilhaft mit einem Vorläufer dotiert, der aus Ammoniumbifluorid und Antimonchlorid aus-gewählt ist, um die elektrische Leitfähigkeit der Beschichtung zu erhöhen.

Es ist auch bekannt, daß, wenn eine Beschichtung von Zinnoxid durch Pyrolyse von SnCl<sub>4</sub> gebildet wird, das Vorliegen eines Dotierungmittels, wie Antimonchlorid (SbCl<sub>5</sub>), das direkt mit dem Zinnchlorid SnCl<sub>4</sub> gemischt ist, die Absorption und Reflexion für einige Strahlung nahe dem solaren Infrarot verbessert.

Es ist ein Ziel der Erfindung, eine pyrolytisch gebildete Verglasungsscheibe mit solaren Abschirmungseigenschaften zu liefern.

Es wurde festgestellt, daß dieses und andere wertvolle Ziele erreicht werden können durch Anwendung der chemischen Dampfabscheidung (CVD) zum Aufbringen einer pyrolytischen Beschichtung, welche Zinn- und Antimonoxid in einem spezifischen relativen Verhältnis enthält.

Somit wird gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung eine Verglasungsscheibe bzw. eine Glasscheibe bereitgestellt, die ein glasartiges Substrat aufweist, das eine Zinn-/Antimonoxidbeschichtungslage bzw. -schicht trägt, die Zinn und Antimon in einem molaren Sb/Sn-Verhältnis von 0,01 bis 0,5 enthält, wobei diese Beschichtungslage pyrolytisch durch chemische Dampfabscheidung gebildet ist, wodurch das so beschichtete Substrat einen Solarfaktor FS von weniger als 70 % hat.

Das Substrat liegt vorzugsweise in Form eines Bandes von glasartigem Material vor, wie Glas oder einem anderen transparenten festen Material. Im Hinblick auf die Eigenschaft der einfallenden Sonnenstrahlung, die von der Verglasungsscheibe absorbiert wird, insbesondere in Umgebungen, wo die Scheibe starker oder lang andauernder Sonnenbestrahlung ausgesetzt ist, gibt es einen Heizeffekt auf die Glasscheibe, der es erforderlich machen kann, daß das Glassubstrat anschließend einem Härtungsverfahren unterworfen wird. Jedoch die Dauerhaftigkeit der Beschichtung ermöglicht es, daß die Verglasungsscheibe mit der beschichteten Seite nach außen montiert werden kann und somit der Aufheizeffekt vermindert wird.

Vorzugsweise ist das Substrat klares Glas. obwohl die Erfindung sich auch auf die Verwendung von gefärbtem Glas als Substrat erstreckt.

Das molare Sb/Sn-Verhältnis in der Beschichtungslage ist vorzugsweise wenigstens 0,03 und noch bevorzugter wenigstens 0,05. Dies unterstützt es einen hohen Grad an Absorption zu gewährleisten. Andererseits ist dieses Verhältnis vorzugsweise geringer als 0,21 im Hinblick darauf, einen hohen Grad von Lichtdurchlässigkeit (TL) zu erzielen. Am bevorzugstestens ist das Verhältnis geringer als 0,15, da oberhalb diesem Niveau die Beschichtungslage einen unzulässig hohen Grad an Absorption, gekoppelt mit schlechter Selektivität, zeigt.

Beschichtete Substrate gemäß der Erfindung bieten den Vorteil einer Lichtreflexion (RL) von weniger als 11 %. Dieser geringe Grad an Reflexion in einer Bauverglasungsscheibe wird von Architekten sehr bevorzugt. Er vermeidet, daß die Scheiben Blendung in der Nähe des Gebäudes hervorrufen.

Es kann wertvoll sein eine Zwischenwirkung zwischen dem Glas des Substrats und der Zinn-/Antimonoxidbeschichtungslage zu vermeiden. Als Beispiel wurde gefunden, daß bei der pyrolytischen Bildung einer Zinnoxidbeschichtung aus Zinnchlorid auf einem Natronkalkglassubstrat das Natriumchlorids dazu neigt, in die Beschichtung als Ergebnis der Reaktion des Glases mit dem Beschichtungsvorläufermaterial oder seinen Reaktionsprodukten einbezogen zu werden, und dies führt zur Trübung in der Beschichtung.

Somit wird eine dazwischenliegende trübungsreduzierende Beschichtungslage bzw. -schicht vorzugsweise zwischen das Substrat und die Zinn-/Antimonoxidbeschichtungslage angeordnet. Die Trübungsverminderungsschicht kann pyrolytisch in einem unvollständig oxidierten Zustand gebildet werden, indem man das Substrat in einer Unterschicht- bzw. Grundierungskammer mit einem Unterschicht- bzw. Grundbeschichtungsvorläufermaterial in Gegenwart von Sauerstoff in unzureichender Menge zur vollen Oxidation des Unterschichtmaterials auf dem Substrat in Kontakt bringt. Der Ausdruck "unvollständig oxidiertes Material" wird hier benutzt, um ein echtes Suboxid zu bezeichnen, d.h. ein Oxid eines geringeren Wertigkeitszustands eines mehrwertigen Elements (z.B. VO<sub>2</sub> oder TiO) und auch um ein Oxidmaterial zu bezeichnen, das Sauerstofflücken in seiner Struktur hat: ein Beispiel des letzteren Materials ist SiO<sub>x</sub>, worin x kleiner als 2 ist, das die allgemeine Struktur von SiO<sub>2</sub> haben kann, jedoch einen Anteil von Lücken hat, die im Dioxid mit Sauerstoff gefüllt wären.

10

25

30

35

45

50

Es wird bevorzugt, daß die trübungsvermindernde Beschichtungslage ein Siliciumoxid mit einer geometrischen Dicke, wie etwa 100 nm umfaßt. Das Vorliegen einer Siliciumoxidunterschicht auf Natronkalkglas hat den besonderen Vorteil die Wanderung von Natriumionen vom Glas, gleichgültig ob durch Diffusion oder auf andere Weise in die Zinn-/Antimonoxidbeschichtungslage, entweder während der Bildung dieser oberen Schicht oder während einer folgenden Hochtemperaturbehandlung zu inhibieren.

Alternativ kann die Unterschicht als "Antireflexions"-Unterschicht ausgebildet sein, wie beispielsweise eine oxidierte Aluminium/Vanadiumschicht, wie im GB- 2248243A beschrieben.

Die Verglasungplatten gemäß der Erfindung haben einen Solarfaktor von weniger als 70 %, vorzugsweise weniger als 60 % und in einigen Fällen vorzugsweise weniger als 50 %. Die Bevorzugung für einen Solarfaktor von weniger als 60 % ergibt sich, wenn die Scheiben gemäß der Erfindung mit der beschichteten Seite nach außen angeordnet, d.h. der Energiequelle zugewandt sind. Im allgemeinen führt diese Lage zu einem verbesserten Solarfaktor im Vergleich mit der Lage der Scheibe mit der beschichteten Seite weg von der Energiequelle. Das Bedürfnis für einen Solarfaktor von weniger als 50 % ergibt sich für Gebäude in Teilen der Welt mit hohen Graden an Solarenergie. Für Fahrzeugsonnendächer kann selbst ein geringerer Solarfaktor erwünscht sein.

Die Verwendung von gefärbtem Glas ist eine Art, um einen geringeren Solarfaktor zu erzielen und wird häufig sowohl bei Bauglas als auch Fahrzeugglas angewandt. Beim Vergleich der Wirksamkeit der Beschichtungslagen ist es daher notwenig, jeden Unterschied zwischen den Arten von Glas in Betracht zu ziehen, auf welchen die jeweiligen Beschichtungen abgeschieden werden. So ergab ein Beispiel einer Beschichtung gemäß der Erfindung auf klarem Glas einen Solarfaktor von 63 %, während eine äquivalente Beschichtung auf einem grün gefärbtem Glas einen Solarfaktor von 44,5 % ergab.

Es ist auch erwünscht, daß die Verglasungsscheibe einen vernünftigen Anteil an sichtbarem Licht durchläßt, um die natürliche Beleuchtung des Inneren des Gebäudes oder Fahrzeugs zu gestatten und den Insassen zu gestatten nach außen zu sehen. So ist es erwünscht die Selektivität der Beschichtung zu erhöhen, d.h. das Verhältnis der Durchlässigkeit zum Solarfaktor zu erhöhen. Tatsächlich ist es bevorzugt, daß die Selektivität so hoch wie möglich ist.

Im allgemeinen ist es bevorzugt, daß die Lichtdurchlässigkeit (TL) der Scheibe gemäß der Erfindung zwischen 40 und 65 % liegt. Trotzdem kann eine Scheibe mit einer Lichtdurchlässigkeit unter 40 % als Bedachungsscheibe, beispielsweise als Sonnendach für ein Fahrzeug benutzt werden.

Vorzugsweise hat die Zinn-/Antimonoxidbeschichtung eine Dicke von 100 bis 500 nm. Dicke Schichten von Zinn-/Antimonoxid, insbesondere Schichten mit einem geringen molaren Sb/Sn-Verhältnis können eine Verglasungsscheibe mit der vorteilhaften Kombination von geringem Solarfaktor (FS) und geringer Emission liefern. Eine andere Art zur Erzielung dieser Kombination ist es, die Zinn-/Antimonoxidschicht der Erfindung auf eine Schicht geringer Emission von dotiertem

Zinnoxid abzuscheiden, beispielweise Zinnoxid, das mit Fluor dotiert ist. Dies ist jedoch ein Nachteil in dem Sinn, daß es die Abscheidung einer zusätzlichen Schicht erfordert, was zeitraubend und teuer ist.

Im Prinzip könnte eine andere Weise, um eine Kombination von geringem Solarfaktor und geringer Emission zu erzielen, die Bildung einer Zinn-/Antimonoxidschicht sein, welche ein Dotierungsmittel, wie Fluor enthält. Zum Beispiel lehrt die GB- 2200139A ein Verfahren zur Bildung einer pyrolytischen Zinnoxidbeschichtung durch Aufsprühen einer Lösung, die zusätzlich zum Zinnvorläufer Verbindungen enthält, welche in der Beschichtung zu einem Gehalt an Fluor und wenigstens einem von Antimon, Arsen, Vanadium, Kobalt, Zink, Cadmium, Wolfram, Tellur und Mangan führen.

10

15

20

25

30

35

40

45

55

So könnte man beispielsweise eine Beschichtung aus Reaktionskomponenten bilden, welche Zinn, Antimon und Fluor in den Verhältnissen Sb/Sn = 0,028, F/Sn = 0,04 enthalten. Es wurde jedoch gefunden, daß das Vorliegen von Fluor den scheinbaren Nachteil hat, das Einbringen von Antimon in die Beschichtung zu behindern statt die Emission wirksam zu verringern. Zum Beispiel ergaben Reaktionpartner, welche Antimon und Zinn im Verhältnis Sb/Sn = 0,028 enthielten eine Beschichtung mit einem Sb/Sn-Verhältnis von etwa 0,057, während die gleichen Reaktionspartner plus einem fluorhaltigen Reaktionspartner in einer Menge, wie F/Sn = 0,04 eine Beschichtung mit einem Sb/Sn-Verhältnis von etwa 0,038 ergaben.

Die Erfindung liefert demgemäß den Vorteil gleichzeitig einen Solarfaktor (FS) unter 60 %, eine Emission von weniger als 0,4 (vorzugsweise weniger als 0,3) und eine Lichtdurchlässigkeit (TL) von mehr als 60 % zu liefern. Somit erfüllt das beschichtete Produkt zwei wichtige Funktionen. Im Winter hält es die Wärme im Gebäude wegen seiner geringen Emission. Im Sommer widersteht es dem Durchtritt von Sonnenhitze in das Gebäude und vermeidet so das Überhitzen innerhalb des Gebäudes auf Grund seines geringen Solarfaktors. Dies wird insbesondere bei Beschichtungen erreicht, die ein Sb/Sn-Verhältnis zwischen 0,01 und 0,12, insbesondere 0,03 bis 0,07 und eine Dicke zwischen 100 und 500 nm, beispielsweise zwischen 250 und 450 nm haben.

Vorzugsweise ist die Zinn-/Antimonoxidbeschichtungslage eine exponierte Beschichtungslage, und die Verglasungsschiebe enthält nur eine solche Zinn-/Antimonoxidbeschichtungslage.

Es ist jedoch möglich eine oder mehrere weitere Beschichtungslagen vorzusehen, entweder durch Pyrolyse oder durch andere Beschichtungsmethoden, um gewisse gewünschte optische Qualitäten zu erreichen. Es sei jedoch bemerkt, daß die Zinn-/Antimonoxidschicht, wenn sie durch Pyrolyse aufgebracht wird, ausreichend mechanische Dauerhaftigkeit und chemische Beständigkeit hat, um in geeigneter Weise als exponierte, also freiliegende Schicht zu dienen.

Die Scheiben gemäß der Erfindung können in Einzel- oder Mehrfachglasanordungen eingebaut werden. Während die beschichtete Oberfläche der Scheibe die Innenoberfläche der äußeren Verglasungsscheibe sein kann, so daß die beschichtete Oberfläche nicht den Umgebungswitterungsbedingungen ausgesetzt ist, was sonst ihre Lebensdauer durch Verschmutzung, physikalische Beschädigung und/oder Oxidation rascher vermindern könnte haben Beschichtungen, die durch Pyrolyse erzeugt sind, im allgemeinen eine größere mechanische Beständigkeit als Beschichtungen, die nach anderen Methoden hergestellt sind, und sie können daher zur Atmosphäre freiliegen. Die Scheiben gemäß der Erfindung können brauchbar in laminierten Glasstrukturen verwendet werden, beispielsweise wo die beschichtete Oberfläche die Innenoberfläche des äußeren Laminats ist.

Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Bildung einer Verglasungsscheibe bereitgestellt, umfassend die chemische Dampfabscheidung einer Zinn-/Antimonoxidschicht aus einem Reaktionsgemisch auf ein glasartiges Substrat, wobei dieses Gemisch von Reaktionspartnern eine Quelle von Zinn und eine Quelle von Antimon aufweist und das molare Sb/Sn-Verhältnis in diesem Gemisch von 0,01 bis 0,5 ist, wodurch das so beschichtete Substrat einen Solarfaktor FS von weniger als 70 % hat.

Wenn es erwünscht ist, pyrolytisch beschichtetes Flachglas zu erzeugen, ist es am besten, dies zu tun, wenn das Glas frisch gebildet ist. So zu verfahren hat die wirtschaftlichen Vorteile, daß kein Erfordernis zum Wiedererhitzen des Glases für die Pyrolysereaktion erfolgen muß und es hat auch Vorteile bezüglich der Qualität der Beschichtung, da gewährleistet ist, daß die Oberfläche des Glases sich in frischem Zustand befindet. Vorzugsweise wird daher dieses Unterschichtvorläufermaterial in Kontakt mit einer Oberseite eines heißen Glassubstrats gebracht, welches aus frisch

geformtem Flachglas gebildet ist.

10

15

20

25

30

40

45

55

So können die Verglasungsscheiben gemäß der Erfindung wie folgt hergestellt werden. Jede pyrolytische Beschichtungsstufe kann bei einer Temperatur von wenigstens 400 °C, ideal von 550 °C bis 750 °C durchgeführt werden. Die Beschichtungen können auf einer Glasscheibe durchgeführt werden, die sich in einem Tunnelofen bewegt oder auf einem Glasband, während der Bildung während es noch heiß ist. Die Beschichtungen können innerhalb des Kühlofens gebildet werden, der auf die Glasbandbildungsvorrichtung folgt oder innerhalb eines Floattanks auf der Oberseite des Glasbands während letzteres auf einem Bad von geschmolzenem Zinn schwimmt.

Die Beschichtungslagen werden auf das Substrat durch chemische Dampfabscheidung (CVD) aufgebracht. Dies ist eine besonders günstige Methode, da sie Beschichtungen von regelmäßiger Dicke und Zusammensetzung liefert, wobei eine solche Gleichmäßigkeit der Beschichtung besonders wichtig ist, wo das Produkt eine große Fläche bedecken soll. CVD bietet viele Vorteile gegenüber Pyrolysemethoden unter Verwendung von gesprühten Flüssigkeiten als Reaktionsmaterialien. Bei solchen Sprühmethoden ist es schwierig sowohl den Verdampfungsprozeß zu steuern als auch eine gute Gleichmäßigkeit der Beschichtungsdicke zu erhalten. Überdies ist die Pyrolyse von gesprühten Flüssigkeiten im wesentlichen auf die Herstellung von Oxidbeschichtungen, wie SnO<sub>2</sub> und TiO<sub>2</sub> beschränkt. Es ist auch schwierig, mehrlagige Beschichtungen unter Verwendung von gesprühten Flüssigkeiten zu machen, da jede Beschichtungsabscheidung eine deutliche Abkühlung des Substrats bewirkt. Überdies ist die chemische Dampfabscheidung ökonomischer hinsichtlich der Rohmaterialien und führt zu geringerem Verlust.

Das Produkt mit einer CVD-Beschichtung ist physikalisch verschieden von denjenigen mit Beschichtungen, die durch Sprühen erhalten werden. Insbesondere behält eine Sprühbeschichtung Spuren der gesprühten Tröpfchen und des Wegs der Sprühpistole bei, was bei CVD nicht der Fall ist

Um jede Beschichtung zu bilden wird das Substrat in Kontakt mit einem gasförmigen Medium in einer Beschichtungskammer gebracht, das das Reaktionsgemisch in Gasphase enthält. Die Beschichtungskammer wird mit dem Reaktionsgas durch eine oder mehrere Düsen gespeist, deren Länge wenigstens gleich der zu beschichtenden Breite ist.

Verfahren und Vorrichtungen zur Bildung einer solchen Beschichtung sind beispielsweise im französischen Patent FR-2 348 166-A (BFG Glassgroup) oder in der französischen Patentanmeldung FR-2 648 453-A1 (Glaverbel) beschrieben. Diese Verfahren und Vorrichtungen führen zur Bildung von besonders starken Beschichtungen mit vorteilhaften optischen Eigenschaften.

Zur Bildung der Beschichtungen von Zinn-/Antimonoxid werden zwei aufeinanderfolgende Düsen benutzt. Die Reaktiongemische, welche die Quellen für Zinn und Antimon enthalten, werden in der ersten Düse zugeführt. Wenn dieses Gemisch Chloride enthält, die bei Umgebungstemperatur flüssig sind, wird es in einem Strom von wasserfreiem Trägergas bei erhöhter Temperatur verdampft. Das Verdampfen wird durch das Versprühen dieser Reagenzien im Trägergas erleichtert. Um die Oxide zu erzeugen, werden die Chloride in Gegenwart von Wasserdampf gebracht, der zur zweiten Düse geführt wird. Der Wasserdampf ist überhitzt und wird ebenfalls in ein Trägergas eingespritzt.

Vorteilhafterweise wird Stickstoff als praktisch inertes Trägergas verwendet. Stickstoff ist genügend inert für die hier in Betracht gezogenen Zwecke und er ist billig, wenn man ihn mit Edelgasen vergleicht.

Unterschichten von Siliciumoxid  $SiO_2$  und  $SiO_x$  können aus Silan  $SiH_4$  und Sauerstoff gemäß den Beschreibungen in den britischen Patenten GB 2234264A und GB 2247691A abgeschieden werden.

Wenn ein Glassubstrat, das eine unvollständig oxidierte Beschichtung enthält, einer oxidierenden Atmosphäre für eine ausreichend lange Zeitspanne ausgesetzt wird, kann erwartet werden, daß die Beschichtung dazu neigt vollständig oxidiert zu werden, so daß ihre erwünschten Eigenschaften verlorengehen. Daher wird eine solche Unterschicht mit einer Zinn-/Antimonoxidschicht überschichtet, während sie sich noch in einem unvollständig oxidierten Zustand befindet und während das Substrat noch heiß ist, um dadurch diese Unterschicht im unvollständig oxidierten Zustand zu bewahren. Die Zeit während welcher das frisch mit der Unterschicht versehene Glassubstrat einer oxidierenden Atmosphäre, wie Luft, ausgesetzt werden kann, bevor die Unterschicht überschichtet wird, ohne Schädigung der Eigenschaften der Unterschicht, hängt von der Tempera-

tur des Glases während dieser Exposition und von der Art der Unterschicht ab.

Vorteilhafterweise ist diese Unterbeschichtungskammer von einer reduzierenden Atmosphäre umgeben. Die Wahl dieses Merkmals unterstützt, daß Umgebungssauerstoff am Eintritt in die Unterbeschichtungskammer gehindert wird und gestattet demgemäß eine bessere Kontrolle der Oxidationsbedingungen innerhalb dieser Unterbeschichtungskammer.

Der für die Unterbeschichtungsreaktionen benötigte Sauerstoff kann als reiner Sauerstoff zugeführt werden, jedoch trägt dies unnötigerweise zu den Kosten bei und es wird demgemäß bevorzugt, daß Luft der Unterbeschichtungskammer zugeführt wird, um Sauerstoff darin einzuführen.

Es sei bemerkt, daß das molare Sb/Sn-Verhältnis, das im Reaktionsgemisch erwünscht ist, nicht immer mit dem Verhältnis übereinstimmt, das für die Zinn-/Antimonbeschichtungsrate erwünscht ist.

Vorzugsweise wird die Quelle für Zinn aus SnCl4, Monobutyltrichlorzinn ("MBTC") und Gemischen davon gewählt. Die Quelle für Antimon kann ausgewählt werden aus SbCl<sub>5</sub>, SbCl<sub>3</sub>, Organoantimonverbindungen und Gemischen davon. Beispiele geeigneter Quellenmaterialien sind Sb(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cl<sub>1.7</sub>Sb(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>1,3</sub>, Cl<sub>2</sub>SbOCHCICH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>SbOCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>CI Cl<sub>2</sub>SbOCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CI.

Die Erfindung wird nun ausführlicher unter Bezugnahme auf die folgenden nicht beschränkenden Beispiele beschrieben.

In den Beispielen wurde das molare Sb/Sn-Verhältnis in den Beschichtungslagen durch Röntgenanalyse bestimmt, wobei die Anzahl der Röntgenzählungen der jeweiligen Elemente verglichen wurde. Während diese Arbeitsweise nicht so präzise ist, als ob eine Kalibrierung durch chemische Dosierung durchgeführt würde, bedeutet die Ähnlichkeit von Antimon und Zinn, daß sie gleich auf Röntgenstrahlen antworten. Das Verhältnis der gemessenen Anzahl der beobachteten Zählungen der jeweiligen Elemente liefert somit eine nahe Annäherung an ihr molares Verhältnis.

Gefärbtes Glas statt Klarglas wurde, wie in einigen Beispielen angegeben, verwendet. Die Eigenschaften der jeweiligen Arten von gefärbtem Glas sind in Tabelle 1 unten gezeigt. In allen Fällen wurden die Eigenschaften an Glasproben gemessen, die eine Dicke von 4 mm hatten, was die Dicke des Glases ist, das in allen Beispielen außer den Beispielen 1 bis 7 verwendet wurde (für welche die Dicken in Tabelle 2 gezeigt sind). Die Großbuchstaben in den Überschriften zu dieser und den folgenden Tabellen (TL, TE usw.) haben die oben beschriebenen Bedeutungen.

Bezüglich der Berechnung des Solarfaktors sei darauf hingewiesen, daß für die Lichtdurchlässigkeit (TL) unter 60 % die Wirkung der geringen Emission nicht vernachlässigbar ist und in Betracht gezogen werden sollte. Wie sich die Emission reduziert, so reduziert sich gleichfalls der Solarfaktor

35

10

15

20

25

30

Tabelle 1

			- rabbile i			
40	Glasart	Grün A	Grün B	Grau	Mittel- grau	Dunkel- grau
	λD in Transmission (nm) [Beleuchtung: C/A]	505,4/508,5	504,9/508,4	470,1/493,9	493,2/502,7	478,9/502,7
45	Reinheit (%)	2,9/3,4	2,1/2,5	1,5/0,8	5,6/5,1	2,6/1,8
40	TL (%) [Beleuchtung: C/A]	72,66/71,12	78,44/77,20	55,65/55,56	36,80/35,76	22,41/22,30
	TE (%) (CIE)	44,0	52,3	56,9	25,9	31,11
50	FS (%) besichtete Seite (CIE)	56,8	62,9	66,3	43,4	47,3
55	TL/FS [Beleuchtung: C]	1,28	1,25	0,84	0,85	0,47

#### Beispiel 1

10

20

30

35

40

45

Klares Natronkalkfloatglas, das mit einer Geschwindigkeit von 7 m/min sich längs einer Floatkammer fortbewegte, wurde bei einer Beschichtungsstation unterbeschichtet, die an einer Stelle längs der Floatkammer lag, wo das Glas sich bei einer Temperatur von etwa 700 °C befand. Die Zufuhrleitung wurde mit Stickstoff gespeist, Silan wurde dazu mit einem Partialdruck von 0,25 % eingeführt und Sauerstoff wurde mit einem Partialdruck von 0,5 % eingeführt (Verhältnis 0,5). Es wurde eine Beschichtung von Siliciumoxid SiO<sub>2</sub> mit einer Dicke von 100 nm erhalten.

Das unterbeschichtete Substrat mit einer Dicke von 6 mm wurde dann sofort durch CVD-Pyrolyse beschichtet unter Verwendung einer Beschichtungsapparatur, welche zwei aufeinanderfolgende Düsen enthielt. Ein Reagens, enthaltend ein Gemisch von SnCl<sub>4</sub> als Quelle für Zinn und SbCl<sub>5</sub> als Quelle für Antimon wurde benutzt. Das molare Sb/Sn-Verhältnis im Gemisch war etwa 0,2. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Strom von wasserfreiem Stickstoffgas bei etwa 600 °C verdampft und in die erste Düse eingeführt. Das Verdampfen wurde erleichtert durch Versprühen dieser Reagenzien im Trägergas. Überhitzter Wasserdampf wurde der zweiten Düse zugeführt. Der Wasserdampf war auf etwa 600 °C erhitzt und wurde ebenfalls in ein Trägergas eingespritzt, das Luft war, die auf etwa 600 °C erhitzt war. Die Fließgeschwindigkeit von Gas (Trägergas + Reagens) in jeder Düse war 1 m³/cm Breite Substrat pro Stunde bei der Betriebstemperatur.

Das Beschichtungsverfahren wurde fortgesetzt bis die geometrische Dicke der Zinn-/Antimonoxidbeschichtung, welche auf das unterbeschichtete Substrat überschichtet war, 185 nm betrug.

#### Beispiele 2 bis 7

In den Beispielen 2 bis 7 wurde der Arbeitsweise von Beispiel 1 gefolgt, jedoch mit Abänderungen in solchen Parametern, wie dem Reaktionsgemisch, dem Vorliegen oder Fehlen eines Unterschichtoxids, dem Verhältnis von Sb/Sn in der Beschichtung und im Reaktionsgemisch und der Dicke des Glassubstrats. Zum Beispiel wurde im Vergleich mit Beispiel 1 in Beispiel 2 keine Unterbeschichtung aufgebracht, und die Zinn-/Antimonoxidbeschichtungslage hatte eine Dicke von 210 nm. Die Reaktionsgemische waren wie folgt:

Beispiele 2 und 3: gleich wie in Beispiel 1 (jedoch mit einer niedrigen Konzentration des Reaktionsgemischs im Trägergas in Beispiel 3;

Beispiel 4: MBTC und Cl<sub>1,7</sub>Sb(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>1,3</sub>; Beispiel 5: MBTC und Cl<sub>2</sub>SbOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>Cl; Beispiel 6: MBTC und Cl<sub>2</sub>SbOCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl;

Beispiel 7: MBTC und SbCl<sub>3</sub>.

Die Variationen in den Betriebsparametern für die Beispiele 1 bis 7 und erhaltenen Ergebnisse sind in der beigefügten Tabelle 2 angegeben.

Die Verglasungsscheiben gemäß den Beispielen 3 bis 7 hatten eine angenehme blaue Färbung bei Transmission: die dominante Wellenlange bei Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich lag im Bereich von 470 bis 490 nm.

Beispiel 6 lieferte eine Verglasungsscheibe mit der Kombination von geringem Solarfaktor FS und geringer Emission.

Bei einer Variante von Beispiel 6 wurde die  $SiO_2$ -Unterbeschichtung durch eine Antireflexions-unterbeschichtung aus Siliciumoxid  $SiO_x$  gemäß der Arbeitsweise der GB- 2247691A ersetzt. Bei einer anderen Variante wurde die  $SiO_2$ -Unterbeschichtung durch eine oxidierte Aluminium/Vanadium-Schicht gemäß GB- 2248243A ersetzt. In diesen Varianten hatten die Verglasungsscheiben kein purpurnes Aussehen in der Reflexion von der unbeschichteten Seite.

#### Beispiel 8

50

Gefärbtes Floatglas "Grün A", das sich mit einer Geschwindigkeit von 7 m/min längs einer Floatkammer fortbewegte, wurde bei einer Beschichtungsstation unterbeschichtet, die an einer Stelle längs der Floatkammer lag, wo das Glas bei einer Temperatur von etwa 700 °C war. Die Zufuhrleitung wurde mit Stickstoff gespeist, Silan wurde dazu mit einem Partialdruck von 0,2 % eingeführt und Sauerstoff wurde mit einem Partialdruck von 0,5 % eingeführt (Verhältnis 0,55). Eine

Beschichtung von Siliciumoxid  $SiO_x$  mit x etwa gleich 1,8 wurde mit einem Brechungsindex von etwa 1,7 erhalten. Die Dicke der Beschichtung war 40 nm.

Das unterbeschichtete Substrat mit einer Dicke von 4 mm wurde dann durch CVD-Pyrolyse beschichtet. Ein Reagens enthaltend ein Gemisch von MBTC als Quelle für Zinn und Cl<sub>1,7</sub>Sb(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>1,3</sub> als Quelle für Antimon wurde benutzt. Das molare Sb/Sn-Verhältnis im Gemisch war etwa 0,195 (Massenverhältnis 0,2). Das Reaktionsgemisch wurde in einem Strom von wasserfreier Luft bei etwa 200 °C verdampft und der Düse zugeführt. Das Verdampfen wurde erleichtert durch Verpsrühen dieser Reagenzien im Trägergas. Überhitzter Wasserdampf wurde dann eingeführt, der auf etwa 200 °C erhitzt war.

Das Beschichtungsverfahren wurde fortgesetzt bis die geometrische Dicke der Zinn-/Antimonoxidbeschichtung, die auf das unterbeschichtete Substrat aufgeschichtet wurde, 120 nm betrug.

#### Beispiele 9 bis 14

In den Beispielen 9 bis 14 wurde der Arbeitsweise von Beispiel 8 gefolgt jedoch mit Abänderungen, wie in der beigefügten Tabelle 2 gezeigt. In solchen Parametern, wie der Dicke der Unterschicht, dem Verhältnissen Sb/Sn in der Beschichtung und im Reaktionsgemisch, der Dicke der Zinn-/Antimonoxidbeschichtungslage und der Färbung des Glases. Die Ergebnisse der Beispiele 8 bis 14 sind in Tabelle 3 angegeben.

Die Verglasungsscheiben gemäß den Beispielen 9 bis 14 hatten eine angenehme blaue Färbung bei Transmission, wobei die dominante Wellenlänge bei Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich von 470 bis 490 nm lag (Beleuchtung C).

Bei einer Variante von Beispiel 9, in welcher das Grün A-Glas durch mittleres Grau-Glas ersetzt wurde war die erhaltene Lichtdurchlässigkeit (TL) 20 %, die Lichtreflexion (RL) war 10 % und die Energietransmission (TE) war 15 %.

#### Beispiele 15 bis 30

Es wurde der Arbeitsweise von Beispiel 1 für weitere Beispiele 15 bis 30 gefolgt mit Variationen im Reaktionsgemisch, der Färbung und der Dicke des Glassubstrats, der Dicke des Unterschicht-oxids und dem Verhältnis von Sb/Sn im Gemisch der Reaktanten im Reaktionsgemisch und der Beschichtung. Für die Beispiele 15 bis 22 war das Reaktionsgemisch MBTC und Cl<sub>1,7</sub>Sb(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>1,3</sub> ohne Trifluoressigsäure während für die Beispiele 23 bis 30 das Reaktionsgemisch MBTC und Cl<sub>1,7</sub>Sb(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>1,3</sub> mit Trifluoressigsäure war. Das F/Sn-Verhältnis im Reaktionsgemisch für diese Beispiele war 0,04.

Die Variationen in den Betriebsparametern und die erhaltenen Ergebnisse sind in der beigefügten Tabelle 4 für die Beispiele 15 bis 22 und in der beigefügten Tabelle 5 für die Beispiele 23 bis 30 angegeben. Das in den Beispielen 15 bis 30 verwendete Siliciumoxid SiO<sub>x</sub> hatte einen Wert für x von etwa gleich 1,8.

40

5

10

15

20

25

30

35

45

50

Tabelle 2

7	110	SiO <sub>2</sub>	70	0,18	0,20		niedrig	55,0	13,7	59,6	0,92	479,3	10,3	0'229		33,1		0.79	5
9	445	SiO <sub>2</sub>	70	0,06	0,10		niedrig	47,5	9'9	47,2	1,01	483,0	8,0	490,0		0'9		0.25	5
22	105	SiO <sub>2</sub>	20	0,15	0,20		niedrig	61,6	11,7	62,2	66'0	481,0	8,7	9,773		35,2		0.71	2
4	120	SiO <sub>2</sub>	20	0,19	0,20		niedrig	51,0	12,0	58,4	0,87	478,8	11,5	5,673		35,0		0.84	5
က	105	fehlend	0	0,46	0,20		4,36 lo 7,01	9'29	18,8	0'99	66'0	480,1	4,9	575,3		19,1		>0.7	9
2	210	fehlend	0	0,48	0,20		2,09	44,3	12,0	6'99	0,78	-560	3,9	494,5		0'2		>0.7	9
-	185	SiO <sub>2</sub>	100	0,48	0,20		20'0	45,7	9,0	55,3	0,83	587,5	3,4	472,3		36,9		>0.7	9
Beispiel	Zinn-/Antimonoxiddicke (nm)	Unterbeschichtungsoxid	Unterbeschichtungsdicke (nm)	Sb/Sn-Verhältnis in der Beschichtung	Sb/Sn-Verhältnis in	den Reaktionspartnern	Trübung (%)	TL (%)	RL (%) (beschichtete Seite)	FS (%) (beschichtete Seite) (CIE)	TL/FS	λ <sub>D</sub> in Transmission (nm)	Farbreinheit in Transmission (%)	λ <sub>D</sub> in Reflexion von der beschichteten Seite	(mu)	Farbreinheit (%) in Reflexion	von der beschichteten Seite	Emission	Glasdicke (nm)

5		14	470	SiO <sub>2</sub>	40	60'0		70,0		1,8	36 [A]	7 [A]	7	'	-	27	43	5.4 [A]	493 4 [A]	54 [A]	-576,0 [A]	1,5 [A]		0.35	Klares Natron-	Kalgas
10		13	320	SiO <sub>2</sub>	40	60'0		20'0		1,0	40/41	8/7		7		21	39	1,02/1,05	501.0/491.6	7.2/8.6	-512,5/513,6	15,4/14,5		0,44	Grün A	
15		12	470	SiO <sub>2</sub>	40	60'0		0,07		1,8	6/6	717		5		6	29	0,31/0,31	494,2/480,0	7.0/11.8	-555,4/550,1	2,1/6,6		0,35	Dunkelgrau	
20		11	470	SiO <sub>2</sub>	40	60'0		20'0		1,8	31/32	7/1		9		18	36	0,86/0,89	497,2/487,2	7,6/10,8	-576,9/559,8	6,01/1,2		0,35	Grün B	
25	Tabelle 3	10	320	SiO <sub>2</sub>	40	60'0		70,0		1,0	31/32	2/2		9		25	41	0,76/0,78	494,8/481,9	4,9/8,1	-511,8/512,2	17,2/16,3		0,44	Grau	
30	Tabe	6	120	SiO <sub>2</sub>	20	0,18		0,20		0,1	39/20	11/11		80		25	41	0,95/0,98	497,2/487,0	6,2/8,9	-572,5/566,9	2,2/2,9		0,85	Grün A	
35		8	120	SiO <sub>2</sub>	40	0,10		20'0		0,36	53/55	9/10		8		31	45	1,2/1,2	505,5/498,6	4,4/4,2	487,9/478,1	7,4/14,6		0,71	Grün A	
40			(mu)	pixc	e (nm)		in der Beschichtung	ï.	tnern		uchtung C]	seite)	\C]	Seite)			e) (CIE)		m)	(%) uoi	hteten Seite (nm)		Selfe			
<b>4</b> 5		Beispiel	Zinn-/Antimonoxiddicke (nm)	Unterbeschichtungsoxid	Unterbeschichtungsdicke (nm)	Sb/Sn-Verhältnis	in der Be	Sb/Sn-Verhältnis in	den Reaktionspartnern	Trübung (%)	htung A/Bele	RL (%) (beschichtete Seite)	[Beleuchtung A/C]	RL (%) (unbeschichtete Seite)	[Beleuchtung C]	TE (%) (CIE)	FS (%) (beschichtete Seite) (CIE)	TL/FS	$\lambda_D$ in Transmission (nm)	Farbreinheit in Transmission (%)	n der beschio	Farbreinheit (%) in Reflexion	vori der Descriichteten Selte	Emission	Färbug des Glases	
50			Zinn-/Anti	Unterb	Unterbescl	Sb/;		Sb/s	den	F	TL (%) [Beleuchtung A/Beleuchtung C	RL (%) (b	<b>E</b>	RL (%) (un	[B¢	TE	FS (%) (beso		λ <sub>D</sub> in Trε	Farbreinheit	$\lambda_{\rm D}$ in Reflexion von der beschichteten Seite (nm)	Farbreinhe	voir der De	u	Färbu	
55	Ĺ		$\perp$	$\perp$			$\perp$		$\perp$												کو ک					

		Ta	l abelle 4					
15		16	17	18	19	20	21	22
320	i .	320	320	320	390	390	390	390
SiOx	ı	SiO <sub>x</sub>	SiOx	SiO <sub>x</sub>				
60 (etwa)	-	60 (etwa)	60 (etwa)	60 (etwa)	80 (etwa)	80 (etwa)	80 (etwa)	80 (etwa)
0,053	•	0,053	0,053	0,053	0,058	0,058	0,058	0,058
0,028		0,028	0,028	0,028	0,028	0,028	0,028	0,028
				100	,	,	,	7
0,65		0,65	0,65	0,65	1,2	1,2	1,2	7,7
8'89		22'4	60,1	28,2	61,0	49,2	25,0	53,1
8,9	ļ	8,2	8,4	7,2	9,0	8,0	7,2	6,9
6,8	l	7,3	7,8	2'0	8'2	6,5	4,8	8,2
50,8	l	28,3	33,1	15,8	43,0	24,5	13,7	28,5
60,3	1	43,6	47,2	34,4	54,7	40,9	32,9	40,1
1,35	l	2,00	1,82	1,75	1,42	1,96	1,79	1,86
1,15	1	1,27	1,28	0,82	1,11	1,20	0,76	1,20
524,0	I	506,2	0'909	494,0	496,0	200,7	493,4	499,5
0,5	l	3,1	2,3	5,8	2,2	4,7	7,5	4,1
482,9	ŀ	484,2	484,0	482,9	-495,2	-493,8	495,0	-550,3
14,5	ļ	16,2	15,8	18,0	2,0	4,4	6,4	0'2
	1							
0,29		0,29	0,29	0,29	0,27	0,27	0,27	0,27
Klar		Grün A	Grün B	Mittelgrau	Klar	Grün A	Mittelgrau	Grün B

# Tabelle 5

Beispiel	23	24	25	56	27	28	29	30
Zinn-/Antimonoxiddicke (nm)	290	290	290	290	410	410	410	410
Unterbeschichtungsoxid	SiO <sub>x</sub>	SiOx	SiO <sub>x</sub>	SiO <sub>x</sub>	SiO <sub>x</sub>	SiOx	SiOx	SiOx
Unterbeschichtungsdicke (nm)	80 (etwa)	80 (etwa)	80 (etwa)	80 (etwa)	90 (etwa)	90 (etwa)	90 (etwa)	90 (etwa)
Sb/Sn-Verhältnis in der Beschichtung	0,38	0,038	0,038	0,038	0,037	0,037	0,037	0,037
Sb/Sn-Verhältnis in	0,028	0,028	0,028	0,028	0,028	0.028	0.028	0.028
den Reaktionspartnern						-		
Trübung (%)	0,82	0,82	0,82	0,82	1,2	1,2	1,2	1.2
TL (%) [Beleuchtung C]	70,2	26,7	61,0	28,7	64,2	51,9	26,9	56.4
RL (%) (beschichtete Seite)	10,0	0'6	9,2	8,0	8,8	8.1	7.2	8.3
RL (%) (unbeschichtete Seite)	9,5	8,0	8,3	5,2	7.7	9.9	4.8	6.9
TE (%) (CIE)	54,3	29,5	34,7	16,6	47,2	26.1	14.6	30.6
FS (%) (beschichtete Seite) (CIE)	63,0	44,5	48,3	34,9	57,7	42.0	33.6	45.4
TL/TE	1,30	1,90	1,74	1,71	1,36	2.00	1.73	184
TL/FS	1,11	1,27	1,27	0,83	1,10	1.24	0.76	124
$\lambda_{ m D}$ in Transmission (nm)	581,3	538,8	549,4	498,5	568,6	535,9	502.7	543.7
Farbreinheit in Transmission (%)	2,9	2,9	2,7	3,3	3.5	3.7	3.6	3.5
$\lambda_D$ in Reflexion von der beschichteten Seite	510,3	508,6	508,9	507,2	549,3	505,1	491.8	507.0
(nm)						`		)
Farbreinheit (%) in Reflexion von	8,1	10,1	9'6	11,3	3,3	1.1	12	10
der beschichteten Seite							<u> </u>	)
Emission	0,28	0,28	0,28	0,28	0,23	0.23	0.23	0.23
Farbung des Glases	Klar	Grün A	Grün B	Mittelgrau	Klar	Grün A	Mittelarau	Grün B

#### PATENTANSPRÜCHE:

- 1. Verglasungsscheibe, bestehend aus einem glasartigen Substrat, das eine Zinn-/Antimonoxidbeschichtungslage trägt, welche Zinn und Antimon in einem molaren Sb/Sn-Verhältnis von 0,01 bis 0,5 aufweist, wobei diese Beschichtungslage pyrolytisch durch chemische Dampfabscheidung gebildet ist, wodurch das so beschichtete Substrat einen Solarfaktor (FS) von weniger als 70 % hat.
- 2. Verglasungsscheibe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Sb/Sn-Verhältnis wenigstens 0,03 ist.
- Verglasungsscheibe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Sb/Sn-Verhältnis wenigstens 0,05 ist.
  - 4. Verglasungsscheibe nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Sb/Sn-Verhältnis weniger als 0,21 ist.
  - 5. Verglasungsscheibe nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Sb/Sn-Verhältnis zwischen 0,01 und 0,12 liegt.
  - 6. Verglasungsscheibe nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Sb/Sn-Verhältnis zwischen 0,03 und 0,07 liegt.
  - 7. Verglasungsscheibe nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine zwischenliegende trübungsvermindernde Beschichtungslage, beispielsweise eine Beschichtungslage enthaltend Siliziumoxid, zwischen dem Substrat und der Zinn-/Antimonoxidbeschichtungslage angeordnet ist.
  - 8. Verglasungsscheibe nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Solarfaktor weniger als 60 % ist.
  - Verglasungsscheibe nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Solarfaktor weniger als 50 % ist.
  - 10. Verglasungsscheibe nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Lichtdurchlässigkeit (TL) zwischen 40 und 65 % hat.
  - 11. Verglasungsscheibe nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinn-/Antimonoxidbeschichtung eine Dicke von 100 bis 500 nm hat.
  - 12. Verglasungsscheibe nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinn-/Antimonoxidbeschichtung eine Dicke von 250 bis 450 nm hat.
  - 13. Verglasungsscheibe nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinn-/Antimonoxidbeschichtungslage eine außenliegende Beschichtungslage ist.
  - 14. Verglasungsscheibe nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie nur eine Zinn-/Antimonoxidbeschichtungslage hat.
    - 15. Verfahren zur Herstellung einer Verglasungsscheibe, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Dampfabscheidung einer Zinn-/Antimonoxidschicht aus einem Gemisch von Reaktionspartnern auf ein glasartiges Substrat durchgeführt wird, wobei dieses Gemisch von Reaktionspartnern eine Quelle für Zinn und eine Quelle für Antimon enthält und das molare Verhältnis von Antimon zu Zinn in diesem Gemisch von 0,01 bis 0,5 ist, wodurch das so beschichtete Substrat einen Solarfaktor (FS) von weniger als 70 % hat.
    - 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Quelle für Zinn ausgewählt ist aus SnCl<sub>4</sub>, Monobutyltrichlorzinn und Gemischen davon.
    - 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Quelle für Antimon ausgewählt ist aus Antimonchloriden, Organoantimonverbindungen und Gemischen davon.
    - 18. Verglasungsscheibe nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine Beschichtungslage geringer Emission, beispielsweise Zinnoxid, das mit Fluor dotiert ist, aufweist.

#### KEINE ZEICHNUNG

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45