



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 07 834 T2 2004.02.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 984 905 B1

(51) Int Cl.⁷: C03C 17/34

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 07 834.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/BE99/00036

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 911 530.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/048828

(86) PCT-Anmeldetag: 17.03.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 30.09.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 15.03.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 14.05.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 19.02.2004

(30) Unionspriorität:

9806027 20.03.1998 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, DE, ES, FI, FR, GB, GR, IT, LU, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

GLAVERBEL, Watermael-Boitsfort, BE

(72) Erfinder:

LEGRAND, Philippe, 7000 MOns, BE; TIXHON, Eric, B-4340 Awans, BE

(74) Vertreter:

Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European Patent Attorneys, 81671 München

(54) Bezeichnung: HOCHGRADIG SPIEGELNDES BESCHICHTETES SUBSTRAT

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein beschichtetes Substrat mit hohem Reflexionsvermögen. Sie betrifft insbesondere transparente Glassubstrate, welche einen Überzug aus Oxiden von Zinn und Antimon tragen, und die Verwendung solcher Substrate in Gebäudeaußenverglasungsplatten.

[0002] Obwohl Architekten, welche Glasplatten für die Verwendung in Gebäuden suchten, traditionell dazu geneigt haben, Platten mit niedrigen Reflexionsgraden zu bevorzugen, hat eine geänderte Vorstellung des ästhetischen Gefallens zu einer vergrößerten Nachfrage von Glasplatten mit höheren Reflexionsgraden, aber ohne den Glanz, wie von außen gesehen, was mit hohen Reflexionsgraden verbunden ist, geführt. Die Platten können auch benötigt werden, andere Qualitäten, wie das Bereitstellen von Schutz für Gebäudeinsassen gegen Sonnenstrahlen und der damit verbundenen Überhitzung (Sonnenschutzeigenschaften), aufzuweisen.

[0003] Die Platten umfassen mindestens eine Schicht bzw. Lage bzw. Scheibe eines transparenten Substratmaterials, typischerweise Natronkalkglas, mit einem dünnen Überzug auf einer oder mehreren der Schichtflächen, um die optischen und physikalischen Eigenschaften der Schicht und der Platte als Ganzes zu modifizieren. Eine große Vielfalt von früheren Vorschlägen ist für den Überzug gemäß den gesuchten spezifischen Eigenschaften gemacht worden. Der Überzug kann einen Stapel von verschiedenen einzelnen Schichten umfassen, welche mit angemessenen Zusammensetzungen und Dicke ausgewählt werden, um ihre entsprechenden Effekte zu vervollständigen. Ein dauerhaftes Problem beim Auswählen der entsprechenden Schichten ist, daß eine für einen Zweck angenommene Schicht nachteilig den Effekt der anderen Schichten ändern kann.

[0004] Zinnoxid (SnO_2) ist weithin als Überzugsmaterial, oft in Kombination mit anderen Metalloxiden, verwendet worden. Überzüge, die Zinnoxid mit einem geringen Anteil Antimonoxid umfassen, haben sich als besonders attraktiv erwiesen.

[0005] Das GB-Patent 1455148 lehrt ein Verfahren für das pyrolytische Bilden eines Überzugs eines oder mehrerer Oxide (z. B. ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , TiO_2 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , SiO_2) auf einem Substrat, hauptsächlich durch Sprühen von Verbindungen eines Metalls oder von Silizium, um so die Lichtdurchlässigkeit und/oder Lichtreflexion des Substrates zu modifizieren. Das GB-Patent 2078213, welches ein Verfahren für das pyrolytische Bilden eines Überzugs durch zwei getrennte Sprühapparate betrifft, um hohe Überzugsaufbaugeschwindigkeiten zu erreichen, offenbart mit Fluor oder Antimon dotierte Zinnoxidüberzüge. Das GB-Patent 2200139 betrifft das Bilden eines pyrolytischen Zinnoxidüberzugs aus einer Vorstufe, welche mindestens zwei Zusätze, wie Oxidationsmittel, Fluorquellen und Metallquellen, enthält.

[0006] Es ist festgestellt worden, daß die Verwendung eines Zinnoxidüberzugs mit einem kleinen Anteil Antimonoxid verschiedene vorteilhafte Kombinationen von optischen und energetischen Eigenschaften bietet. Das GB-Patentanmeldungen 2302101 ('101) und 2302102 ('102) beschreiben Antisolar-Verglasungsplatten, umfassend eine pyrolytische Überzugsschicht aus Oxiden von Zinn und Antimon, in welchen das molare Verhältnis von Sb/Sn von 0,01 bis 0,5 ist. Der '101-Überzug wird durch Flüssigsprühen aufgebracht und weist eine Dicke von mindestens 400 nm, einen Lichtdurchlässigkeitsgrad von weniger als 35% und eine Selektivität von mindestens 1,3 auf. Der '102-Überzug wird durch chemische Dampfabscheidung (CVD) aufgebracht und weist einen Solarfaktor unter 70% auf.

[0007] Die Verwendung von Pyrolyse, um einen Überzug auf einem Substrat zu bilden, weist allgemein den Vorteil auf, einen harten Überzug mit haltbaren abriebfesten und korrosionsbeständigen Eigenschaften herzustellen. Es wird angenommen, daß dies insbesondere auf der Tatsache beruht, daß das Verfahren die Abscheidung des Überzugsmaterials auf einem Substrat, welches heiß ist, umfaßt. Pyrolyse ist auch allgemein billiger als alternative Überzugsverfahren, wie Sprühen, insbesondere in bezug auf die Anlageninvestitionen.

[0008] Hier diskutierte Eigenschaften des beschichteten Substrats basieren auf Standarddefinitionen der „International Commission on Illumination – Commission Internationale de l'Eclairage („CIE“)“. Die Beleuchtung für die Tests war die Beleuchtung C, welche durchschnittliches Tageslicht mit einer Farbtemperatur von 6700 K darstellt und insbesondere für die Bewertung der optischen Eigenschaften von Glas, welches beabsichtigt wird, in Gebäuden verwendet zu werden, verwendbar ist.

[0009] Der „Lichtdurchlässigkeitsgrad“ (TL) ist der durch ein Substrat durchgelassene Lichtstrom als Prozentsatz des einfallenden Lichtstromes.

[0010] Das „Lichtreflexionsvermögen“ (RL) ist der vom Substrat reflektierte Lichtstrom als Prozentsatz des einfallenden Lichtstromes.

[0011] Die „Reinheit“ (p) der Farbe des Substrates betrifft die Anregungsreinheit bei der Transmission oder Reflexion.

[0012] Die „dominante Wellenlänge“ (λ_D) ist der Höchstwert der Wellenlänge in dem durchgelassenen oder reflektierten Bereich.

[0013] Der „Solarfaktor“ (FS), welcher die Durchlässigkeit der gesamten einfallenden Sonnenstrahlung durch das beschichtete Substrat betrifft, ist die Summe der gesamten direkt durchgelassenen Energie (TE) und der

Energie, welche absorbiert und von der der Energiequelle abgewandten Seite des beschichteten Substrates abgestrahlt wird, als ein Verhältnis der gesamten einfallenden Strahlungsenergie.

[0014] Die „Selektivität“ eines beschichteten Substrates zur Verwendung in einer Gebäudeverglasungsplatte ist das Verhältnis des Lichtdurchlässigkeitgrades zu dem Solarfaktor (TL/FS).

[0015] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen pyrolytisch gebildeten Überzug auf einem Substrat bereitzustellen, um dem Substrat Sonnenschutzeigenschaften und ein hohes Reflexionsvermögen zu verleihen.

[0016] Es wurde festgestellt, daß diese oder andere nützliche Aufgaben durch Abscheiden eines Überzugsstapels, der eine definierte Überzugsschicht auf einer Hauptschicht umfaßt, die Zinn- und Antimonoxide umfaßt, gelöst werden können.

[0017] Gemäß der Erfindung wird ein transparentes Substrat bereitgestellt, das einen Überzugsstapel trägt, umfassend eine pyrolytisch gebildete Hauptschicht, welche Oxide von Zinn und Antimonoxide enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptschicht eine geometrische Dicke von mindestens 250 nm aufweist und der Stapel eine äußere reflektierende Schicht mit einer geometrischen Dicke in dem Bereich von 30 bis 150 nm aufweist und einen Brechungsindex in dem Bereich von 2,0 bis 2,8 aufweist, wobei das so beschichtete Substrat ein Reflexionsvermögen (RL) von mehr als 10% aufweist.

[0018] Die Gegenwart der äußeren reflektierenden Schicht erzeugt eine Verbesserung des Lichtreflexionsvermögens (RL) des beschichteten Substrates, welche das Reflexionsvermögen von weniger als 10% auf mehr als 10%, und allgemein auf mindestens 15% und sogar auf um 25% steigert. Darüber hinaus werden diese Steigerungen erreicht, ohne andere optische Eigenschaften des Substrates jenseits annehmbarer Grenzen zu bringen. Die äußere Schicht ist auch hinsichtlich der weiteren Verbesserung der Abriebsfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit des Überzugs vorteilhaft.

[0019] Obwohl die hier beschriebene Erfindung hauptsächlich in bezug auf Gebäudeverglasungsplatten beschrieben wird, sind Platten gemäß der Erfindung für andere Anwendungen wie Fahrzeugfenster, insbesondere Fahrzeugsonnendächer, geeignet.

[0020] Vorzugsweise enthält die äußere reflektierende Schicht ein Oxid eines oder mehrerer von Nickel, Zinn, Titan, Zink und Zirkonium. Diese Materialien bilden schnell durch Pyrolyse einen Überzug mit dem benötigten Brechungsindex.

[0021] Die äußere reflektierende Schicht umfaßt vorzugsweise Titanoxid. Dies ergibt einen hohen Lichtdurchlässigkeitsgrad für eine sehr dünne Überzugsdicke. Vorzugsweise enthält der Überzug Titanoxid zusammen mit Zinoxid. Dies verleiht dem Überzug eine bessere Abriebsfestigkeit und chemische Beständigkeit. Ein solcher Überzug enthält am meisten bevorzugt mindestens 50 Vol.-% Zinoxid und mindestens 30 Vol.-% Titanoxid. Die bevorzugte geometrische Mitte für einen Titanoxidüberzug ist in dem Bereich von 45 bis 55 nm. Die bevorzugte geometrische Dicke für die Zinn/Titanoxid-reflektierende Schicht ist in dem Bereich von 40 bis 75 nm. Unter 40 nm kann die Schicht nicht ausreichend sein, um die optischen Eigenschaften, insbesondere das Reflexionsvermögen des beschichteten Produktes, zu modifizieren. Über 75 nm kann der Lichtreflexionsgrad unangemessen hoch sein und die optischen Effekte des Überzugs werden dazu neigen, die optischen Effekte der anderen Schichten in dem Stapel zu verdecken. Besonders bevorzugt weist die Schicht eine Dicke in dem Bereich von 60 bis 75 nm auf. Dieser Bereich erlaubt die Erzielung einer guten optischen Stabilität für den Überzugsstapel. Optische Stabilität bedeutet, daß Variationen der Schichtdicke, die der industriellen Herstellung innewohnen, keine wesentlichen Änderungen der optischen Eigenschaften, insbesondere der Hunter-Werte a und b und der Reinheit bei der Reflexion bewirken. Die optische Stabilität ist sogar besser, wenn der Überzug eine Dicke zwischen 60 und 70 nm aufweist.

[0022] Die Sb/Sn-Oxidmaterialien der Hauptschicht verleihen dem beschichteten Substrat gute Antisolareigenschaften. Die geometrische Dicke von mindestens 250 nm für diese Schicht stellt den optimalen Bereich für eine Schicht in bezug auf das Bereitstellen der gesuchten Sonnenschutzeigenschaften und eine neutrale Tönung dar. Vorzugsweise ist die Dicke niedriger als 650 nm aus wirtschaftlichen und praktischen Gründen. Am meisten bevorzugt ist die Dicke in dem Bereich von 300 bis 360 nm. Ein solcher Bereich erlaubt das Erlangen von beschichteten Produkten mit ausreichenden Sonnenschutzeigenschaften und optischer Stabilität.

[0023] Vorzugsweise weist das beschichtete Produkt einen Hunter-Wert a zwischen 0 bis -2 und einen Hunter-Wert b zwischen -4 und -2 auf, was folglich einen geringfügig bläulichen Aspekt der Reflexion bedeutet.

Die Reinheit der Reflexion ist vorzugsweise niedrig, d. h. weniger als 10%, vorzugsweise zwischen 4 und 7,5.

[0024] Wie in der früheren Patentbeschreibung GB-A-2302102 gelehrt, ist das molare Verhältnis von Sb/Sn in der Hauptüberzugsschicht vorzugsweise in dem Bereich 0,01 bis 0,5, besonders bevorzugt in dem Bereich 0,03 bis 0,21.

[0025] Wie in der gleichzeitig anhängigen Patentanmeldung des gleichen Datums wie die vorliegende Anmeldung beschrieben und beansprucht, kann das Reflexionsvermögen des beschichteten Substrates weiter auch durch Einschließen eines Additivs in die Hauptschicht verbessert werden, welches eines oder mehrere von Aluminium, Chrom, Cobalt, Eisen, Mangan, Magnesium, Nickel, Titan, Vanadium, Zink und Zirkonium umfaßt. Das Additiv ist vorzugsweise aus Chrom, Eisen und Magnesium ausgewählt.

[0026] In einer Ausführungsform der Erfindung umfaßt der Überzugsstapel ferner eine Unterschicht, welche zwischen dem Substrat und der Hauptüberzugsschicht angeordnet ist. Die Unterschicht dient dazu, das ästhetische Erscheinen des Überzugs sowohl durch Reduzieren als auch Eliminieren der Trübung in dem Überzugsstapel und durch Neutralisieren der Farbe, die das Zinnoxid in der Hauptschicht neigt, dem Stapel zu verleihen, zu verbessern.

[0027] Geeignete Materialien für die Unterschicht schließen eine oder mehrere Überzüge auf Siliziumoxid- oder Aluminiumoxidbasis, z. B. Aluminiumoxid mit einem kleinen Anteil Vanadiumoxid, ein. Im Fall der Siliziumoxide wird vorzugsweise ein unvollständig oxidiertes Material verwendet, d. h. SiO_x , wobei x weniger als 2 ist, welches die allgemeine Struktur von SiO_2 aufweisen kann, aber einen Teil mit Lücken aufweist, welche mit Sauerstoff in dem Dioxid aufgefüllt werden würden. Dies kann durch Verwendung von Sauerstoff in unzureichender Menge für die vollständige Oxidation des Unterschichtmaterials auf dem Substrat erreicht werden.

[0028] Die bevorzugte geometrische Dicke der Unterschicht ist in dem Bereich von 60 bis 75 nm. Dies ist der Bereich, in welchem die Unterschicht dazu neigt, am besten dem Überzugsstapel eine neutrale Tönung bei der Reflexion zu verleihen.

[0029] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfaßt der Überzugsstapel eine Zwischenschicht, die zwischen der Hauptüberzugsschicht und der äußeren reflektierenden Schicht angeordnet ist. Diese Zwischenschicht ist ein weiteres Mittel, das Lichtreflektionsvermögen des beschichteten Substrates zu steigern. Geeignete Materialien für die Zwischenschicht schließen Oxide von Aluminium und Silizium, welche allein oder im Gemisch verwendet werden können, ein.

[0030] Da die Anwesenheit von Fluor dazu neigt, die Einarbeitung von bestimmten Elementen, wie Antimon, in die Überzugsschichten zu behindern, ist es wünschenswert, daß Fluor aus den Überzugsschichten der Erfindung ausgeschlossen ist.

[0031] Vorzugsweise ist, wie oben diskutiert, das Reflexionsvermögen (RL) des beschichteten Substrates mindestens 15%, aber nicht so groß, um Glanz bei der Reflexion zu erzeugen. Daher ist es bevorzugt, daß das beschichtete Substrat ein maximales Reflexionsvermögen (RL) von 25%, am meisten bevorzugt ein maximales Reflexionsvermögen von 20%, aufweist.

[0032] Es wird häufig benötigt, daß die Glasplatte einen ausreichenden Anteil des Lichts durchlassen soll, um sowohl gute natürliche Beleuchtung im Inneren des Gebäudes oder Fahrzeug und gute Sicht nach außen zu erlauben. Der Lichtdurchlässigkeitgrad (TL) eines beschichteten Substrates gemäß der Erfindung ist vorzugsweise größer als 60%.

[0033] Es ist wünschenswert, die Selektivität des Überzugs, d. h. das Verhältnis von Durchlässigkeit zu dem Solarfaktor, auf einen hohen Grad zu steigern. Es ist bevorzugt, daß die Selektivität größer als 1,00 ist.

[0034] Die Erfindung schließt innerhalb ihres Bereiches eine Glasplatte ein, welche ein hier definiertes beschichtetes transparentes Substrat umfaßt. Die Platte kann eine einzelne Schicht sein oder alternativ zwei oder mehrere Substratschichten in einem mehrfach verglasten oder laminierten Aufbau einschließen. In einem mehrfach verglasten oder laminierten Aufbau ist es bevorzugt, daß nur eine der enthaltenen Schichten den Überzug trägt.

[0035] Pyrolytische Verfahren sind allgemein für die Anwendung auf alle Schichten des Überzugsstapels der Erfindung bevorzugt. Durch Pyrolyse hergestellte Schichten sind allgemein vorteilhaft im Aufweisen von größerer mechanischer Beständigkeit als durch andere Verfahren hergestellte Überzüge. Die zu pyrolyzierenden Reaktandenmaterialien können auf das Substrat durch chemische Dampfabscheidung (CVD oder „Dampfpyrolyse“) oder als Flüssigspray („Flüssigpyrolyse“) aufgebracht werden.

[0036] Das Aufbringen eines pyrolytischen Überzugs auf Flachglas wird am besten erreicht, wenn das Glas neu gebildet wird, z. B. wenn es ein Floatglas-Produktionsband verläßt. Dies verschafft wirtschaftliche Vorteile beim Vermeiden der Notwendigkeit, das Glas bei den stattfindenden pyrolytischen Reaktionen zu erhitzen, und bei der Qualität des Überzugs, da die neu gebildete Glasoberfläche sich in einem jungfräulichen Zustand befindet.

[0037] Vorzugsweise wird die Zinnquelle für die Hauptschicht aus SnCl_2 , SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, Tetramethylzinn oder Monobutyltrichlorzinn („MBTC“) ausgewählt. Die Antimonquelle für die Hauptschicht kann aus SbCl_5 , SbCl_3 , organischen Antimonverbindungen wie $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $\text{Cl}_{1,7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1,3}$, $\text{Cl}_2\text{SbOCHCICH}_3$, $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{CHCH}_3\text{Cl}$ und $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ausgewählt werden. Die Quelle für irgendein metallisches Additiv kann ähnlich eine geeignete Chloridverbindung oder organometallische Verbindung des entsprechenden Metalls sein.

[0038] Die Reaktandenquellen der entsprechenden Schichten werden vorzugsweise in einzelnen Ausgangsgemischen für jede der Schichten gebildet, wodurch alle Startreaktanden für eine vorgegebene Schicht gleichzeitig auf das Substrat aufgebracht werden.

[0039] Um eine Überzugsschicht durch CVD zu bilden, wird das entsprechende Reaktandengemisch, typischerweise durch eine Düse, auf das Substrat in einer Überzugskammer aufgebracht. Wenn dieses Gemisch Chloride umfaßt, die bei Umgebungstemperatur flüssig sind, wird es in einem erhitzen Strom von wasserfreiem Trägergas, wie Stickstoff, verdampft. Die Verdampfung wird durch die Atomisierung dieser Reagenzien in

dem Trägergas erleichtert. Um die Oxide herzustellen, werden die Chloride in die Gegenwart einer Sauerstoffquelle, z. B. Wasserdampf, gebracht.

[0040] Verfahren und Vorrichtungen zum Bilden eines solchen Überzugs werden z. B. im französischen Patent Nr. 2348166 oder in der französischen Patentanmeldung Nr. 2648453 beschrieben. Diese Verfahren und Vorrichtungen führen zu der Bildung von besonders starken Überzügen mit vorteilhaften optischen Eigenschaften.

[0041] Um den Überzug durch ein Sprühverfahren zu bilden, kann das Substrat in Kontakt mit einem Spray von Tropfen gebracht werden, welche das entsprechende Reaktandenmaterial enthalten. Die Sprühlösung wird durch eine oder mehrere Sprühdüsen aufgebracht, welche angeordnet sind, einem Weg zu folgen, welcher den Überzug über die Breite des zu beschichtenden Bandes bereitstellt.

[0042] CVD bietet Vorteile gegenüber gesprühten Flüssigkeiten im Bereitstellen von Überzügen von gleichmäßiger Dicke und Zusammensetzung, wobei eine solche Einheitlichkeit des Überzugs wichtig ist, wenn das Produkt eine große Fläche bedeckt. Ein gesprührter Überzug neigt auch dazu, Spuren der gesprühten Tropfen und des Weges der Sprühpistole zurückzubehalten. Darüber hinaus ist die Pyrolyse der gesprühten Flüssigkeiten im wesentlichen auf die Herstellung der Oxidüberzüge, wie SnO_2 und TiO_2 begrenzt. Es ist auch schwierig, mehrschichtige Überzüge unter Verwendung von gesprühten Flüssigkeiten herzustellen, da jede Überzugsabscheidung ein signifikantes Abkühlen des Substrates zur Folge hat. Darüber hinaus ist CVD in bezug auf die Rohmaterialien wirtschaftlicher, was zu geringerem Abfall führt.

[0043] Trotz solcher Nachteile des Sprühverfahrens ist es jedoch dennoch geeignet und billig, aufzuwenden und benötigt eine einfache Ausrüstung. Es wird daher eingerichtet, insbesondere für die Bildung von dicken Überzugsschichten.

[0044] Glasplatten, die beschichtete Substrate gemäß der Erfindung einschließen, können wie folgt hergestellt werden. Jeder pyrolytischer Überzugsschritt kann bei einer Temperatur von mindestens 400°C, idealerweise von 550°C bis 750°C, ausgeführt werden. Die Überzüge können auf einer Glastafel bzw.-scheibe gebildet werden, welche in einem Tunnelofen oder einem Glasband während der Bildung bewegt wird, während es noch heiß ist. Die Überzüge können innerhalb des Kühlofens gebildet werden, welcher der Glasbandbildungsvorrichtung folgt oder innerhalb des Schwimmankes auf der oberen Fläche des Glasbandes, während das letztere auf einem Bad geschmolzenen Zinns schwimmt. Die Erfindung wird ferner nachstehend unter Bezug auf die nicht beschränkenden Beispiele beschrieben.

Beispiel 1

[0045] Ein Überzugsstapel wurde auf einem klaren Natronkalkfloatglas von 6 mm Dicke in einer Reihe von Überzugsstationen, die alle an einer Position in einer Schwimmkammer angeordnet sind, in welcher das Glas bei einer erhöhten Temperatur war, aufgebracht. Auf eine Unterschicht, welche Oxide aus Aluminium und Vanadium umfaßt, wurde als erstes durch Sprühen auf das Glas, welche in diesem anfänglichen Stadium bei einer Temperatur über 550°C war, eine Lösung von 220 g/l Aluminiumacetylacetonat und 12 g/l Vanadiumtriacetylacetonat in Eisessig aufgebracht, um eine Schicht von etwa 75 nm geometrischer Dicke zu bilden. Als nächstes wurde eine Hauptschicht, welche Oxide von Zinn und Antimon umfaßt, durch Sprühen einer SnCl_2 und SbCl_3 umfassenden Lösung auf das Glas bei einer Temperatur von etwa 550°C aufgebracht. Die Verhältnisse von Sn und Sb ergaben ein Sb/Sn-Verhältnis in der Schicht von 0,05, und die gebildete Schichtdicke betrug 430 nm. Schließlich wurde eine obere Überzugsschicht, welche Oxide von Zinn und Titan umfaßt, durch Sprühen einer Lösung in Dimethylformamid, welche Zinndibutylacetat und ein Titanelat umfaßt, welches aus Octylenglykoltitanat und Acetylaceton gebildet wurde, aufgebracht. Die Überzugsschicht enthielt 60 Vol.-% SnO_2 und 40 Vol.-% TiO_2 und wies eine geometrische Dicke von 70 nm auf.

[0046] Das so beschichtete Substrat wurde in einen Rahmen gesetzt, um eine Glasplatte mit dem nach außen liegenden Überzugsstapel zu bilden. Die optischen Eigenschaften des Substrates wurden von der äußeren Seite gemessen.

[0047] Die Eigenschaften der Glasplatte waren wie in der nachstehenden Tabelle gezeigt.

Beispiele 2 bis 11

[0048] Ein Überzugsstapel wurde auf das klare Natronfloatglas von 6 mm Dicke in einer Reihe von Überzugsstationen, die alle an einer Position in einer Schwimmkammer angeordnet waren, in welcher das Glas bei einer erhöhten Temperatur war, aufgebracht. Eine Unterschicht Siliziumoxid SiO_x wurde als erstes in einer Überzugsstation, welche an einer Position entlang der Schwimmkammer angeordnet war, in welcher das Glas bei einer Temperatur über 700°C war, aufgebracht. Die Versorgungsleitung wurde mit Stickstoff beschickt, Silan wurde dazu mit einem Partialdruck von 0,2% eingeführt, und Sauerstoff wurde mit einem Partialdruck von 0,36% eingeführt. Ein Überzug aus SiO_x , worin x annähernd gleich 1,78 war, wurde mit einem Brechungsindex von etwa 1,69 erhalten. Die Schicht wies eine geometrische Dicke, wie in der Tabelle spezifiziert, auf. Als

nächstes wurde eine Hauptschicht, welche Oxide von Zinn und Antimon umfaßt, durch CVD-Pyrolyse unter Verwendung eines dampfförmigen Reaktandengemisches von MBTC als Quelle von Zinn und $SbCl_3$ als Quelle von Antimon aufgebracht. Es wurde eine Zinn und Antimon enthaltende Zinn/Antimonoxid-Überzugsschicht in einem Sb/Sn-Molverhältnis von 0,05 mit einer Dicke, wie in der Tabelle spezifiziert, gebildet.

[0049] Schließlich wurde eine obere Überzugsschicht, welche Oxide von Zinn und Titan umfaßt, durch Sprühen einer Lösung in Dimethylformamid, welche Zinndibutylacetat und ein Titanchelat umfaßt, welches aus Octylenglykoltitanat und Adetylaceton gebildet wurde, aufgebracht. Der obere Überzug enthielt 60 Vol.-% SnO_2 und 40 Vol.-% TiO_2 und wies eine geometrische Dicke, wie in der Tabelle spezifiziert, auf.

[0050] Das so beschichtete Substrat wurde in einem Rahmen angeordnet, um eine Glasplatte mit dem nach außen weisenden Überzugsstapel zu bilden. Die optischen Eigenschaften des Substrates wurden von der äußeren Seite gemessen.

Beispiele 12 bis 19

[0051] Das Verfahren der Beispiele 12 bis 19 war das gleiche wie für die Beispiele 2 bis 11, außer, daß die obere Überzugsschicht aus reinem TiO_2 hergestellt wurde, welches von Titaniumchelat ausging, welches aus Octylenglykoltitanat und Acetylaceton gebildet wurde. In den Beispielen 16 bis 19 enthält die Zinn/Antimonoxid-Überzugsschicht Zinn und Antimon in einem Sb/Sn-Molverhältnis von 0,1.

Vergleichsbeispiele C.1 bis C.10

[0052] Ein beschichtetes Substrat wurde, wie in den Beispielen 2 bis 19 beschrieben, hergestellt, aber mit dem Unterschied, daß kein oberer Überzug auf die Hauptschicht aufgebracht wurde. In den Vergleichsbeispielen C1 bis C8 war das Sb/Sn-Molverhältnis der Zinn/Antimon-Überzugsschicht 0,05. In den Vergleichsbeispielen C9 und C10 ist dieses Molverhältnis 0,1. Die Eigenschaften der so gebildeten Glasplatte wurden wieder in der nachstehenden Tabelle gezeigt.

[0053] Der Vergleich der Ergebnisse zeigt eine wesentliche Verbesserung des Lichtreflexionsvermögens der Platte von weniger als 10% auf mehr als 24% mit einem reinen TiO_2 -Überzug. Die Verbesserung wurde von einer gewissen Reduktion des Lichtdurchlässigkeitsgrades begleitet, war aber immer noch innerhalb der akzeptierbaren Grenzen.

Tabelle

Beispiele	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Unterschichtdicke (nm)	75	62,5	62,5	67,5	67,5	72,5	62,5	62,5	67,5	67,5	60
Hauptschichtdicke (nm)	430	342,5	342,5	342,5	342,5	342,5	347,5	347,5	347,5	347,5	350
obere Überzugsdicke (nm)	70	64	68	64	68	62	64	68	64	68	69
Lichtreflexionsvermögen (RL) (%)	21,7	18,4	18,4	18,6	18,6	18,7	18,4	18,5	18,6	18,6	18,4
Hunter-Wert der Reflexion a	0,1	0,44	-0,53	-0,2	-0,95	-0,3	-0,62	-1,61	-1	-1,8	-2,3
Hunter-Wert der Reflexion b	-2,6	-3,84	-2,3	-3,5	-2,07	-3,9	-3,64	-2,04	-3,42	-1,93	-1,5
Farbreinheit der Reflexion (%)	4,2	6,5	4,6	6,4	4,6	7,1	7	5,1	6,9	5	4,8
λ_D der Reflexion (nm)	488	475	480	478	483	478	480	485	481	486	488
Lichtdurchlässigkeitsgrad (TL) (%)	42,3	64,8	64,8	64,7	64,7	64,6	64,7	64,65	64,6	64,5	64,6
Solarfaktor (FS) (%)	42,6	59	58,8	59	58,9	59,1	58,8	58,6	58,8	58,7	58,5
Selektivität (TL/FS)	0,99	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
Vergleichsbeispiele		C1	C2	C3	C4	C5	C6				
Unterschichtdicke (nm)	62,5	67,5	72,5	62,5	67,5	67,5	60				
Hauptschichtdicke (nm)	342,5	342,5	342,5	347,5	347,5	347,5	350				
Lichtreflexionsvermögen (RL) (%)	12,7	12,5	12,3	12,7	12,5	12,5	12,8				
Hunter-Wert der Reflexion a	-2,4	-1,5	-0,82	-1,4	-0,75	-0,75	-1,2				
Hunter-Wert der Reflexion b	2,3	1,4	0,63	2,2	1,4	2,4					
Farbreinheit der Reflexion (%)	4,8	3	1,2	5	3,3	5,7					
λ_D der Reflexion (nm)	559	559	552	567	569	569					
Lichtdurchlässigkeitsgrad (TL) (%)	69,9	70,1	70,2	69,7	69,9	69,6					
Solarfaktor (FS) (%)	65,4	65,4	65,3	65,2	65,2	65,1					
Selektivität (TL/FS)	1,07	1,07	1,08	1,07	1,07	1,07					

Beispiele	12	13	14	15	16	17	18	19
Unterschichtdicke (nm)	70	70	70	70	70	70	70	70
Haupschichtdicke (nm)	300	291,8	413,6	393,3	313,3	292,4	391,2	400
obere Überzugsdicke (nm)	25,5	40,5	27,1	45,2	21,5	39,1	28,6	50,1
Lichtreflexionsvermögen (RL) (%)	19	24,6	18,3	24,4	15,4	22,6	16,7	24,5
Hunter-Wert der Reflexion a	-1,7	-1,1	-3,1	-3,7	-0,7	-0,9	-1,1	-4,0
Hunter-Wert der Reflexion b	-4,6	-3,7	-7,1	-5,3	-4,4	-4,7	-9,7	-3,2
Farbreinheit der Reflexion (%)	9,3	6,5	14,8	10,7	9,0	8,0	17,7	8,0
λ_0 der Reflexion (nm)	481,9	481,1	482,4	484,4	479,4	480,0	478,8	487,1
Lichtdurchlässigkeitsgrad (TL) (%)	66,7	62,4	63,2	59,1	48,6	46,0	42,2	37,7
Solarfaktor (FS) (%)	61,7	58,8	57,4	54,7	50,6	48,9	45,8	41,8
Selektivität (TL/FS)	1,08	1,06	1,10	1,08	0,96	0,94	0,92	0,90
Vergleichsbeispiele								
Unterschichtdicke (nm)	C7	C8	C9	C10				
Haupschichtdicke (nm)								
Lichtreflexionsvermögen (RL) (%)								
Hunter-Wert der Reflexion a								
Hunter-Wert der Reflexion b								
Farbreinheit der Reflexion (%)								
λ_0 der Reflexion (nm)								
Lichtdurchlässigkeitsgrad (TL) (%)								
Solarfaktor (FS) (%)								
Selektivität (TL/FS)								

Patentansprüche

1. Transparentes Substrat, das einen Überzugsstapel trägt, umfassend eine pyrolytisch gebildete Hauptschicht, welche Oxide von Zinn und Antimon enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Hauptschicht eine geometrische Dicke von mindestens 250 nm aufweist und der Stapel eine äußere reflektierende Schicht mit einer geometrischen Dicke in dem Bereich von 30 bis 150 nm aufweist und einen Brechungsindex in dem Bereich von 2,0 bis 2,8 aufweist, wobei das so beschichtete Substrat ein Reflexionsvermögen (RL) von mehr als 10% aufweist.
2. Beschichtetes transparentes Substrat nach Anspruch 1, in welchem die äußere reflektierende Schicht ein Oxid von einem oder mehreren aus Nickel, Zinn, Titan, Zink und Zirkonium enthält.
3. Beschichtetes transparentes Substrat nach Anspruch 1 oder 2, in welchem die äußere reflektierende Schicht Titanoxid umfaßt.
4. Beschichtetes transparentes Substrat nach Anspruch 3, in welchem die äußere reflektierende Schicht Oxide von Titan und Zinn umfaßt.
5. Beschichtetes transparentes Substrat nach Anspruch 4, in welchem die äußere reflektierende Schicht mindestens 50 Volumenprozent Zinnoxid und mindestens 30 Volumenprozent Titanoxid umfaßt.
6. Beschichtetes transparentes Substrat nach Anspruch 4 oder Anspruch 5, in welchem die äußere reflektierende Schicht eine geometrische Dicke in dem Bereich von 40 bis 75 nm aufweist.
7. Beschichtetes transparentes Substrat nach Anspruch 6, in welchem die äußere reflektierende Schicht eine Dicke in dem Bereich von 60 bis 70 nm aufweist.
8. Beschichtetes transparentes Substrat nach einem vorhergehenden Anspruch, in welchem das Sb/Sn-Molverhältnis in der Hauptüberzugsschicht in dem Bereich von 0,01 bis 0,5 ist.
9. Beschichtetes transparentes Substrat nach Anspruch 8, in welchem das Sb/Sn-Molverhältnis in dem Bereich von 0,03 bis 0,21 ist.
10. Beschichtetes transparentes Substrat nach einem vorhergehenden Anspruch, in welchem die Hauptüberzugsschicht ferner ein Additiv, umfassend eines oder mehrere aus Aluminium, Chrom, Kobalt, Eisen, Mangan, Magnesium, Nickel, Titan, Vanadium, Zink und Zirkonium, einschließt.
11. Beschichtetes transparentes Substrat nach Anspruch 10, in welchem das Additiv aus Chrom, Eisen und Magnesium ausgewählt ist.
12. Beschichtetes transparentes Substrat nach einem vorhergehenden Anspruch, in welchem der Überzugsstapel ferner eine Unterschicht, welche zwischen dem Substrat und der Hauptüberzugsschicht angeordnet ist, umfaßt.
13. Beschichtetes transparentes Substrat nach Anspruch 12, in welchem die Unterschicht eines oder mehrere Oxide von Silizium umfaßt.
14. Beschichtetes transparentes Substrat nach Anspruch 12, in welchem die Unterschicht Aluminiumoxid umfaßt.
15. Beschichtetes transparentes Substrat nach einem der Ansprüche 12 bis 13, in welchem die geometrische Dicke der Unterschicht in dem Bereich von 60 bis 75 nm ist.
16. Beschichtetes transparentes Substrat nach einem der Ansprüche 12 bis 14, in welchem die Unterschicht dem beschichteten Substrat eine neutralere Tönung hinsichtlich der Reflexion verleiht.
17. Beschichtetes transparentes Substrat nach einem vorhergehenden Anspruch, in welchem der Überzugsstapel ferner eine Zwischenschicht, welche zwischen der Hauptüberzugsschicht und der äußeren reflektierenden Schicht angeordnet ist, umfaßt.

18. Beschichtetes transparentes Substrat nach Anspruch 17, in welchem die Zwischenschicht Aluminium-oxid oder Siliziumoxid umfaßt.
19. Beschichtetes transparentes Substrat nach einem vorhergehenden Anspruch mit einem Lichtdurchlässigkeitsgrad (TL) von mindestens 60%.
20. Beschichtetes transparentes Substrat nach einem vorhergehenden Anspruch mit einem Reflexionsvermögen (RL) von mindestens 15%.
21. Beschichtetes transparentes Substrat nach einem vorhergehenden Anspruch mit einem maximalen Reflexionsvermögen (RL) von 25%.
22. Beschichtetes transparentes Substrat nach Anspruch 21 mit einem maximalen Reflexionsvermögen (RL) von 20%.
23. Verglasungsplatte, umfassend ein beschichtetes transparentes Substrat, wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht.
24. Verglasungsplatte nach Anspruch 23, umfassend zwei oder mehrere dünne Substratplatten, von welchen eine ein beschichtetes transparentes Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 22 ist.
25. Verglasungsplatte nach Anspruch 23 oder Anspruch 24 zur Verwendung als eine Gebäudeverglasungsplatte.
26. Verglasungsplatte nach Anspruch 23 oder Anspruch 24 zur Verwendung als ein Fahrzeugfenster.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen