



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101356132 B

(45) 授权公告日 2012.03.21

(21) 申请号 200780001326.4

(22) 申请日 2007.02.07

(30) 优先权数据

11/349,657 2006.02.08 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.05.12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/003286 2007.02.07

(87) PCT申请的公布数据

W02007/092511 EN 2007.08.16

(73) 专利权人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 C·S·哈里斯 C·M·伯艾金

陆松伟 S·D·瓦尔克

(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 11038

代理人 龙传红

(51) Int. Cl.

C03C 17/34 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6071623 A, 2000.06.06,

US 6071623 A, 2000.06.06,

US 6379776 B1, 2002.04.30, 全文.

US 6379776 B1, 2002.04.30, 全文.

CN 1541196 A, 2004.10.27, 全文.

US 2005/0137084 A1, 2005.06.23, 全文.

审查员 陈胜尧

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

具有表现出改进的光催化活性的底涂层的涂覆基底

(57) 摘要

公开了涂覆基底。涂覆基底包括基底；覆盖至少一部分基底的包含选自二氧化硅与氧化锆的混合物、二氧化硅与氧化铝的混合物或二氧化硅、氧化铝与二氧化钛的混合物的至少一层的底涂层；和覆盖至少一部分底涂层的功能涂层。本发明的涂覆基底由于底涂层而表现出改进的性能，例如提高的耐久性、光催化活性等。

1. 涂覆基底,其包括:

玻璃基底;

覆盖至少一部分基底的底涂层,选自:

(a) (i) 包含二氧化硅与氧化锆的混合物的第一层,所述混合物具有 54.8 至 70.6 体积%的二氧化硅和 29.4 至 45.2 体积%的氧化锆以及 (ii) 具有 10.3 至 20.0 体积%的二氧化硅和 80.0 至 89.7 体积%的氧化锆的混合物的第二层;或者

(b) 二氧化硅、氧化铝与二氧化钛的混合物,具有 30 至 80 体积%的二氧化硅、1 至 15 体积%的氧化铝和 69 至 5 体积%的二氧化钛并且具有 10nm 至 150nm 的厚度,其中该层是渐进性的层;和

覆盖至少一部分底涂层的光催化功能涂层,该功能涂层由二氧化钛组成,

其中该底涂层和该光催化功能涂层通过 CVD 方法沉积,

其中该涂覆基底表现出根据 CIE 1967 从涂覆面测得的下列反射色坐标: a^* 为 -10 至 0; b^* 为 -15 至 0;和 L^* 为 44 至 54,

其中该底涂层能够使该涂覆基底表现出比没有该底涂层的相同涂覆基底更高水平的光催化活性。

2. 根据权利要求 1 的涂覆基底,其中基底是玻璃条带。

3. 制造涂覆基底的方法,包括:

在至少一部分玻璃基底上沉积选自以下的底涂层:

(a) (i) 包含二氧化硅与氧化锆的混合物的第一层,所述混合物具有 54.8 至 70.6 体积%的二氧化硅和 29.4 至 45.2 体积%的氧化锆以及 (ii) 具有 10.3 至 20.0 体积%的二氧化硅和 80.0 至 89.7 体积%的氧化锆的混合物的第二层;或者

(b) 二氧化硅、氧化铝与二氧化钛的混合物,具有 30 至 80 体积%的二氧化硅、1 至 15 体积%的氧化铝和 69 至 5 体积%的二氧化钛并且具有 10nm 至 150nm 的厚度,其中该层是渐进性的层;和

在至少一部分底涂层上沉积光催化功能涂层,其中该光催化功能涂层由二氧化钛组成,

其中该底涂层和该光催化功能涂层通过 CVD 方法沉积,

其中该涂覆基底表现出根据 CIE 1967 从涂覆面测得的下列反射色坐标: a^* 为 -10 至 0; b^* 为 -15 至 0;和 L^* 为 44 至 54,

其中该底涂层能够使该涂覆基底表现出比没有该底涂层的相同涂覆基底更高水平的光催化活性。

具有表现出改进的光催化活性的底涂层的涂覆基底

[0001] 背景

[0002] 使用如玻璃和钢的基底制造建筑物、器具、汽车等。常常必须在基底上施加功能涂层以获得某些性能。功能涂层的实例是导电涂层、光催化涂层、低发射率涂层、亲水涂层、疏水涂层、抗反射涂层等。

[0003] 功能涂层通常直接沉积到基底上。有时,当功能涂层直接沉积到基底上时,涂覆基底不能实现所有所需性能(即,所需耐久性、所需美观性等)。例如,具有直接施加在基底上的功能涂层的涂覆基底可能无法表现出所需水平的光催化活性(PCA)。有时,在某些环境(如在重污物和/或低紫外线曝光的环境)中表现出较高 PCA 的涂覆基底是理想的。

[0004] 本发明提供包括特定底涂层的涂覆基底,该底涂层已被发现能够使该涂覆基底表现出比没有该底涂层的相同涂覆基底更高水平的光催化活性。包括底涂层的涂覆基底表现出没有该底涂层的相同涂覆基底的 1.5 至 2 倍的光催化活性。还可以处理该底涂层以提供具有所需美观性,例如中和色外观的涂覆基底。

[0005] 发明概述

[0006] 在一个非限制性实施方案中,本发明是涂覆基底,其包括基底;覆盖至少一部分基底的包含选自二氧化硅与氧化锆的混合物、二氧化硅与氧化铝的混合物;或二氧化硅、氧化铝与二氧化钛的混合物的至少一层的底涂层;和覆盖至少一部分底涂层的功能涂层。

[0007] 在另一非限制性实施方案中,本发明是制造涂覆基底的方法,包括在至少一部分基底上沉积包含选自二氧化硅与氧化锆的混合物、二氧化硅与氧化铝的混合物;或二氧化硅、氧化铝与二氧化钛的混合物的至少一层的底涂层;和在至少一部分底涂层上沉积光催化涂层。

[0008] 发明详述

[0009] 说明书和权利要求书中所用的表示尺寸、物理特性、成分的量、反应条件等的所有数值应该理解为在所有情况下用词语“大约”来修饰。因此,除非有相反表示,以下说明书和权利要求书中列举的数值可以随本发明所寻求获得的所需性能而变。至少且不是试图限制等同原则对权利要求范围的应用,各数值参数应该至少按照所列有效数字的数目并通过应用普通的舍入技术来解释。此外,本文中公开的所有范围应理解为涵盖了其中所含的任何和所有子范围。例如,“1 至 10”的所述范围应被认为包括在最小值 1 和最大值 10 之间的任何和所有子范围;即,以等于或大于最小值 1 开始,并以等于或小于最大值 10 结束的所有子范围,例如 1.0 至 7.8、3.0 至 4.5 和 6.3 至 10.0。

[0010] 本文所用的空间或方向术语,如“左”、“右”、“内部”、“外部”、“上”、“下”、“顶部”、“底部”等等应理解为包括各种可供选择的取向,因此,此类术语不被视为限制性的。

[0011] 本文所用的术语“在……上”、“在……上/之上施加”、“在……上/之上形成”、“在……上/之上沉积”、“覆盖”和“在……上/之上提供”是指在表面上形成、沉积或提供,但并非必需与表面接触。例如,在基底“之上形成”的涂层不排除在形成的涂层和基底之间存在一个或多个组成相同或不同的其它涂层。例如,基底可以包括传统涂层,如本领域已知用于涂布基底(如玻璃或陶瓷)的那些涂层。

[0012] 在一个非限制性实施方案中,本发明是涂有底涂层和在该底涂层上的功能涂层的基底,该底涂层包含单层的(1)二氧化硅与氧化锆的混合物;(2)二氧化硅与氧化铝的混合物;或(3)二氧化硅、氧化铝与二氧化钛的混合物。底涂层覆盖至少一部分基底,并可以包含单层涂层或多层涂层。

[0013] 在一个非限制性实施方案中,底涂层包含单层涂层,该单层涂层包含二氧化硅与氧化锆的混合物。根据本发明,该混合物包括至少 45 体积%的二氧化硅。在一个非限制性实施方案中,该混合物包含 60 至 95 体积%的二氧化硅和 40 至 5 体积%的氧化锆。例如,该混合物可以包含 70 至 94 体积%的二氧化硅和 30 至 6 体积%的氧化锆,或 80 至 90 体积%的二氧化硅和 20 至 10 体积%的氧化锆。

[0014] 由于氧化锆前体在在线沉积过程中起到二氧化硅前体的沉积催化剂的作用,在该混合物中包括氧化锆。典型的二氧化硅前体不能独立地以可接受的速率沉积;尤其是通过化学气相沉积法(CVD)。涂层中的氧化锆还可以赋予底涂层以阻隔性能(即,防止如碱金属离子的物质从如玻璃的基底扩散到沉积在底涂层上的涂层中)。

[0015] 在底涂层包含二氧化硅与氧化锆的混合物的实施方案中,底涂层的厚度为 1 纳米至 300 纳米,例如 10 纳米至 150 纳米,或 50 纳米至 70 纳米。

[0016] 根据本发明,包含二氧化硅与氧化锆的混合物的底涂层可以与本说明书中所述的其它底涂层一起使用。

[0017] 如本文所述,构成底涂层的混合物可以是全层均匀的、全层随机变化的,或具有渐进性。例如,该混合物可以具有在界面(例如,基底和功能涂层)之间渐进变化的组成。本文所使用的“渐进变化”是指底涂层的成分的体积%沿其厚度改变。例如且不限本发明,在具有两种成分的底涂层组合物中,与基底相邻的底涂层的组成主要或完全由第一材料构成,随着与基底的距离增加,底涂层中第一材料的浓度降低且底涂层中第二材料的浓度增加。在与基底的某一距离下,底涂层的组成可以主要或完全由第二材料组成。作为另一个实例,渐进性可以是逐步变化,或是其中材料在底涂层中的浓度一次或多次达到最大值并降低的渐进变化。

[0018] 在本发明的一个非限制性实施方案中,混合物中材料浓度的变化是线性的。

[0019] 在本发明的另一非限制性实施方案中,底涂层包括含有二氧化硅与氧化铝的混合物的单涂层。根据本发明,该混合物包括至少 50 体积%的二氧化硅。在一个非限制性实施方案中,该混合物包含 50 至 99 体积%的二氧化硅和 50 至 1 体积%的氧化铝。例如,混合物可以包含 60 至 98 体积%的二氧化硅和 40 至 2 体积%的氧化铝,或 70 至 95 体积%的二氧化硅和 30 至 5 体积%的氧化铝。

[0020] 由于氧化铝前体在在线沉积过程中起到二氧化硅前体的沉积催化剂的作用,氧化铝存在于该混合物中。典型的二氧化硅前体不能独立地以可接受的速率沉积;尤其是通过 CVD 法。涂层中的氧化铝还可以赋予底涂层以阻隔性能。

[0021] 在底涂层包含二氧化硅与氧化铝的混合物的实施方案中,底涂层的厚度为 1 纳米至 300 纳米,例如 10 纳米至 150 纳米,或 60 纳米至 80 纳米。

[0022] 根据本发明,包含二氧化硅与氧化铝的混合物的底涂层可以与本说明书中所述的其它底涂层一起使用。

[0023] 在本发明的另一非限制性实施方案中,该底涂层包括含有二氧化硅、氧化铝与二

氧化钛的混合物的单涂层。根据本发明,该混合物包括至少 30 体积%的二氧化硅。在一个非限制性实施方案中,该混合物包含 30 至 80 体积%的二氧化硅、1 至 15 体积%的氧化铝和 69 至 5 体积%的二氧化钛,例如 35 至 80 体积%的二氧化硅、3 至 15 体积%的氧化铝和 62 至 15 体积%的二氧化钛。

[0024] 由于二氧化钛和氧化铝的前体起到二氧化硅前体的促进剂的作用,因此在该混合物中包含二氧化钛和氧化铝。涂层中的氧化铝还可以赋予底涂层以阻隔性能。涂层中的二氧化钛还可以赋予涂覆基底以光学性能。

[0025] 在底涂层包含二氧化硅、氧化铝与二氧化钛的混合物的实施方案中,底涂层的厚度为 1 至 300 纳米,例如 10 至 150 纳米,或 60 至 80 纳米。

[0026] 根据本发明,包含二氧化硅、氧化铝与二氧化钛的底涂层可以与本说明书中所述的其它底涂层一起使用。

[0027] 在本发明的一个非限制性实施方案中,如使用标准 XRD 技术测量的那样,该底涂层主要是(即,大于或等于 50 体积%)无定形的。例如,该底涂层可以是大于或等于 70 体积%无定形的,或大于或等于 90 体积%无定形的。

[0028] 根据本发明,可以使用常规涂施技术,如本领域公知的 CVD、喷雾热解、常压等离子沉积和磁控溅射真空沉积法(“MSVD”)施加该底涂层。

[0029] 在经此引用并入本文的下列参考文献中描述了合适的 CVD 沉积法:美国专利 Nos. 4, 853, 257、4, 971, 843、5, 464, 657、5, 599, 387 和 5, 948, 131。通常,在 CVD 沉积中上述材料的非限制性前体如下:

[0030] 1. 对于二氧化硅,合适的前体是原硅酸四乙酯 (TEOS);

[0031] 2. 对于氧化锆,合适的前体是叔丁醇锆 (IV) (ZTB) 和叔戊醇锆 (IV) (ZTP);

[0032] 3. 对于氧化铝,合适的前体是三仲丁醇铝 (ATSB);且

[0033] 4. 对于二氧化钛,合适的前体是钛酸四异丙酯 (TPT)。

[0034] 如本领域公知的那样,构成底涂层的上述混合物可以以不同方式沉积。在本发明的一个非限制性实施方案中,前体单独气化,随后混合。在另一非限制性实施方案中,前体先混合,随后气化。

[0035] 在经此引用并入本文的下列参考文献中描述了合适的喷雾热解沉积法:美国专利 Nos. 4, 719, 126、4, 719, 127、4, 111, 150 和 3, 660, 061。

[0036] 在经此引用并入本文的下列参考文献中描述了合适的 MSVD 沉积法:美国专利 Nos. 4, 379, 040、4, 861, 669 和 4, 900, 633。

[0037] 根据本发明,功能涂层覆盖至少一部分底涂层。本文所用的术语“功能涂层”是指改变基底(该功能涂层沉积到该基底上)的一种或多种物理性能,例如,光学、热、化学或机械性能的涂层,并且不打算在后继加工过程中从基底上完全除去。该功能涂层可以是本领域已知的任何类型。该功能涂层可以是单层涂层或多层涂层。该功能涂层可以具有一层或多层具有相同或不同组成或功能的涂层。

[0038] 在本发明的一个非限制性实施方案中,功能涂层是光催化涂层,类似于经此引用并入本文的美国专利 No. 6, 413, 581 中所述的涂层。该光催化涂层沉积在基底上以使基底的清洗相对容易和/或不频繁。光催化涂层可以是能够用辐射活化以具有催化活性的任何材料。合适的光催化涂层的实例包括但不限于一种或多种金属氧化物。合适的金属氧化物

的非限制性名单包括氧化钛、氧化钨、氧化锌、氧化锡、钛酸锶及其混合物。该金属氧化物可以包括金属的高价氧化物或低价氧化物。可以在光催化涂层中使用各种晶形的二氧化钛，如锐钛矿形式。

[0039] 可用在本发明中的光催化功能涂层的非限制性实例可以以 SunClean® 涂料系列购自 Pittsburgh, Pennsylvania 的 PPG Industries, Inc.。

[0040] 通常，光催化功能涂层使用电磁谱的紫外线范围，例如 220-400 纳米的辐射活化。合适的紫外线辐射源包括天然来源，例如日光辐射，和人造来源，如黑光或紫外线光源。

[0041] 根据本发明，功能涂层可以使用上文对于底涂层所述的任何常规方法沉积在底涂层上。本领域技术人员知道根据所需实施方案中功能涂层的类型和底涂层的类型可使用哪种沉积技术。

[0042] 在本发明的一个非限制性实施方案中，功能涂层的厚度为至少 10 纳米，例如 10 纳米至 240 纳米，或 30 纳米至 215 纳米，或 60 纳米至 210 纳米。

[0043] 适用在本发明中的基底包括但不限于，玻璃、陶瓷等。本发明中所用的玻璃可以由常规浮法玻璃法制造。在经此引用并入本文的美国专利 Nos. 3, 083, 551、3, 220, 816 和 3, 843, 346 中描述了合适的浮法。

[0044] 在本发明的一个非限制性实施方案中，基底是浮法玻璃条带且底涂层和功能涂层在玻璃加工工艺中施加。

[0045] 在本发明的另一个非限制性实施方案中，基底是浮法玻璃条带且底涂层和功能涂层离线施加（即在玻璃制造法之后）。离线涂布工艺可以包括物理气相沉积，例如溅射沉积，或化学气相沉积，例如热或等离子体辅助的化学气相沉积。

[0046] 在本发明的另一非限制性实施方案中，基底是浮法玻璃条带且底涂层在玻璃制造过程中的浴区段中在线施加或在浴以外在线施加，功能涂层离线施加。

[0047] 在本发明的一个非限制性实施方案中，底涂层表现出阻隔性能。当光催化功能涂层例如二氧化钛覆盖底涂层而底涂层覆盖包括碱金属离子的基底如玻璃时，阻隔性能是重要的。如果底涂层没有表现出足够的阻隔性能，碱金属离子会从基底扩散并降低涂层的光催化活性。没有确切弄清碱金属离子如何与光催化剂相互作用以致降低光催化活性，但已经提出，碱金属离子可能为电子-空穴对提供重组位置和/或不利地影响光催化材料在沉积过程中的晶体生长。碱金属离子也会不利地影响在湿气存在下涂层在玻璃上的耐久性。在存在水时，碱金属离子提高了水的 pH 值以致其对玻璃二氧化硅网络是腐蚀性的，从而破坏涂层与玻璃表面之间的界面。

[0048] 在某些应用中，从涂覆面上看的本发明的涂覆基底的反射色是重要的。在本发明的一个非限制性实施方案中，从涂覆面上测量时，涂覆基底表现出通过 CIE 1967 色度坐标确定的下列反射色坐标： a^* 为 -20 至 20； b^* 为 -20 至 20； L^* 为 40 至 60，例如， a^* 为 -10 至 0； b^* 为 -15 至 0；且 L^* 为 44 至 54。

[0049] 本发明包括制造本发明的涂覆基底的方法以及改进基底所表现出的 PCA 的方法。例如，本发明包括制造涂覆基底的方法，包括在至少一部分基底上沉积底涂层和在至少一部分底涂层上沉积功能涂层。本发明的方法还可以包括其它加工步骤，例如退火或回火。这类步骤是玻璃加工工艺中公知的。

[0050] 本发明提供了表现出改进的性能，例如改进的耐久性、提高的光催化活性等的涂

覆基底。本发明的涂覆基底可用于制造建筑物、车辆、家具和器具。本发明的涂覆基底可以包含在层压和整体构造中以及包含在隔热结构,例如多重隔热玻璃装置中。

[0051] 实施例

[0052] 包括下列非限制性实施例来示例本发明。实施例 1 至 3 以下述方式制备。

[0053] 实施例 1 和 2 是涂有包含氧化铝与二氧化硅的混合物的底涂层和在底涂层上的二氧化钛功能涂层的透明玻璃基底。实施例 1 和 2 以下列方式进行:使测得为 5.5 英寸宽 × 36 英寸长 × 0.13 英寸厚 (13.5 厘米宽 × 88.2 厘米长 × 0.32 厘米厚) 的透明玻璃基底从化学气相沉积 (CVD) 涂布机下方穿过。CVD 涂布炉具有三个区域,包括预热区、涂布区和退火区。玻璃基底在循环 (endless) 传送机上穿过这三个区域。

[0054] 在基底上沉积氧化铝-二氧化硅底涂层用的前体是,对于二氧化硅是原硅酸四乙酯 (TEOS),对于氧化铝是三仲丁醇铝 (ATSB)。前体在 350° F (177°C) 的温度下在表 1 中所示的总流量体积百分比和摩尔比下蒸发。总流量包括两种前体组合物和载气 (N₂),载气构成总流量的大部分。通过 CVD 涂布机的化学蒸气的总流量为每分钟 35 标准升 (slm)。传送机的线速为每分钟大约 50 英寸 (127 厘米),涂布槽宽为大约 0.04 至 0.10 英寸 (0.10 至 0.25 厘米)。

[0055] 基底在预热区中预加热至 1200° F (649°C) 的平衡温度,然后进给到涂布区,在此在涂布机下的温度为 1030° F (554°C)。然后将涂覆基底进给到退火区,在此经过 26 分钟将其从 1020° F (549°C) 的初始温度退火至 250° F (121°C) 的最终温度。

[0056] 然后将涂覆基底重新加热并用二氧化钛涂布。所用前体是异丙醇钛 (IV) (TPT)。二氧化钛前体按照与上述氧化铝二氧化硅底涂层相同的方式沉积。气相中 TPT 的总流量的体积百分比显示在表 1 中。

[0057] 实施例 3 按照与实施例 1 和 2 类似的方式涂布,不同的是二氧化钛前体直接沉积在未涂布的透明玻璃基底上。

[0058] 表 1:实施例 1-3 的沉积参数

[0059]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
在用于底涂层的总流量中 TEOS : ATSB 的摩尔比	4 : 1	2 : 1	N/A
在用于底涂层的总流量中 TEOS 的体积 %	0.82	0.82	N/A
在用于底涂层的总流量中 ATSB 的体积 %	0.21	0.41	N/A
在用于底涂层的总流量中 TPT 的体积 %	0.17	0.17	0.17

[0060] 实施例 1-3 的底涂层和功能层的氧化铝和二氧化钛量和厚度显示在表 2 中。通过 X-射线荧光测定涂层堆叠件 (底涂层和功能涂层) 中氧化铝和二氧化钛的量并显示在表 2 中。底涂层的厚度根据使用 Software Spectra, Inc. (Portland, OR) 制造的 TFCalc[®] 软件

的光学数据计算。二氧化钛功能层的厚度通过产生随钛浓度而变的薄膜厚度的校准曲线来测定。这一校准曲线随后用于评测二氧化钛层的厚度。

[0061] 表 2 : 实施例 1-3 的涂层组成与厚度数据

[0062]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
氧化铝 [微克 / 平方厘米]	1.94	6.37	N/A
氧化钛 [微克 / 平方厘米]	18.67	19.63	18.91
底涂层的厚度 [纳米]	104	337	N/A
二氧化钛功能涂层的厚度 [纳米]	81	85	82

[0063] 对制成的实施例进行下述硬脂酸试验以测定涂覆基底的光催化活性的相对速率。硬脂酸试验以下列方式进行 : 通过将具有每升甲醇 2.45×10^{-2} 摩尔硬脂酸浓度的硬脂酸的甲醇溶液以 2 毫升 / 10 秒的速率移液到测得为 1.38 英寸 (3.5 厘米) \times 2 英寸 (5 厘米) 的样品中心上同时使基底以大约 1000rpm 的速度旋转, 在示例性涂覆基底上沉积由该硬脂酸溶液形成的硬脂酸膜。硬脂酸在离心力作用下流过基底表面以提供在基底表面上具有均匀厚度的硬脂酸膜。

[0064] 具有硬脂酸顶涂层的基底随后暴露在与基底涂布面垂直的来自 UVA-340 光源的紫外辐射下, 在涂布表面上提供 $28\text{W}/\text{m}^2$ 的强度以引发硬脂酸膜的光催化活化自净。在紫外线曝光过程中使用配有碲镉汞 (MCT) 检测器的 FTIR 分光光度计进行定期傅立叶变换红外 (FTIR) 分光光度计测量以定量测量硬脂酸的光催化降解速率。更特别地, 将硬脂酸涂覆的基底在紫外线辐射下暴露确认的时间, 此后将基底放在 FTIR 分光光度计中, 其中测量硬脂酸的 C-H 吸收带下方的积分面积以测定硬脂酸的相对存在量。基底再在紫外线辐射中暴露另一确认的时间以除去额外的硬脂酸, 此后进行另一 FTIR 测量。重复该过程, 并获得 C-H 伸缩振动的积分 IR 吸收强度与累积紫外线曝光时间的关系图, 其斜率提供了指示实施例的光化活性 (PCA) 水平的硬脂酸降解速率。

[0065] 所有 FTIR 测量都在涂覆基底的相同区域上进行以使上述硬脂酸测试膜的厚度变化的影响最小化。

[0066] 使用硬脂酸试验计算的实施例 1-3 的涂覆基底的光催化活性显示在表 3 中。

[0067] 表 3 : 实施例 1-3 的硬脂酸试验的结果

[0068]

	PCA ($\times 10^{-3}$ 厘米 ⁻¹ 分钟 ⁻¹)
实施例 1	128

实施例 2	87
实施例 3	43

[0069] 实施例 4-7 是涂有包含氧化锆与二氧化硅的混合物的底涂层和在底涂层上的二氧化钛功能涂层的透明玻璃基底。实施例 4-7 使用上述相同的沉积方法和条件进行,变动如下:不使用两步法沉积底涂层和二氧化钛功能涂层,而是在一个步骤中制备这些实施例的涂层(底涂层和功能涂层)。然而在涂布区中,使用两个狭槽。第一狭槽输送二氧化硅和氧化锆前体,而第二狭槽输送二氧化钛前体。狭槽相距大约 10.5 英寸(26.67 厘米)以便可以沉积不同的层。用于沉积二氧化硅-氧化锆底涂层的前体是,对于二氧化硅是原硅酸四乙酯 (TEOS),对于氧化锆是叔丁醇锆 (ZTB) 或叔戊醇锆 (IV) (ZTP)。前体在 350° F(177°C) 的温度下在表 4 中所示的总流量体积百分比和摩尔比下蒸发。

[0070] 在玻璃基底以 50 英寸/分钟的速度穿过 CVD 涂布机时,通过在 350° F(177°C) 温度下的第二狭槽以表 4 中所示的总流量体积百分比使用在 350° F(177°C) 的温度下蒸发的前体异丙醇钛 (IV) (TPT),与底涂层同时沉积二氧化钛功能涂层。

[0071] 按照与实施例 4-7 类似的方式进行实施例 8。在实施例 8 中,二氧化钛涂层直接沉积在未涂布的透明玻璃基底上。

[0072] 表 4. 实施例 4-8 的沉积参数

[0073]

	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8
TEOS :氧化锆前体的摩尔比	8	8	16	20	N/A
氧化锆前体	ZTB	ZTP	ZTP	ZTP	N/A
用于底涂层的总流量中 TEOS 的体积%	0.240	0.240	0.480	0.600	N/A
用于底涂层的总流量中氧化锆前体的体积%	0.030	0.030	0.030	0.030	N/A
用于底涂层的总流量中 TPT 的体积%	0.276	0.276	0.257	0.257	0.276

[0074] 实施例 4-8 的底涂层和功能层的材料浓度和厚度显示在表 5 中并按照与之前对实施例 1-3 所述的相同的方式测定。

[0075] 表 5. 实施例 4-8 的涂层组成和厚度数据

[0076]

	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8
氧化锆	4.1	2.4	1.1	1.0	N/A
[微克 / 平方厘米]					

二氧化钛 [微克 / 平方厘米]	32.0	29.6	29.1	28.1	30.5
底涂层的厚度 [纳米]	30	20	72	73	0
二氧化钛功能涂层的厚度 [纳米]	136	126	124	120	155

[0077] 如上所述对制成的实施例进行硬脂酸试验。使用硬脂酸试验计算的实施例 4-8 的涂覆基底的光催化活性显示在表 6 中。

[0078] 表 6. 实施例 4-8 的硬脂酸试验的结果

[0079]

	PCA ($\times 10^{-3}$ 厘米 ⁻¹ 分钟 ⁻¹)
实施例 4	106
实施例 5	94
实施例 6	96
实施例 7	88
实施例 8	66

[0080] 实施例 9-11 是涂有包含氧化铝、二氧化硅与二氧化钛的混合物的底涂层和在底涂层上的二氧化钛功能涂层的透明玻璃基底。实施例 9-11 如下进行：使测得为 0.24 英寸厚 (0.6 厘米厚) 并在大约 1200° F (649°C) 下的浮法玻璃条带从化学气相沉积 (CVD) 涂布机下方穿过, 该涂布机具有 2 个位于浮法玻璃成型装置的浴区段中的狭槽, 即浮法玻璃条带承载在熔融锡上。在移动的玻璃基底上沉积氧化铝 - 二氧化硅 - 二氧化钛底涂层用的前体是, 对于二氧化硅是原硅酸四乙酯 (TEOS), 对于氧化铝是三仲丁醇铝 (ATSB), 对于二氧化钛是叔丙醇钛 (IV) (TPT)。前体在 400° F (204°C) 的温度下蒸发, 并将蒸发的前体气体相分别在狭槽 1 和狭槽 2 处以表 7 中所示的体积百分比混合。通过 CVD 涂布机中的各狭槽的化学蒸气和载气的总流量为每分钟 85 标准立方英尺 (SCFM) (每分钟 2407 标准升, s1m)。玻璃条带的线速为每分钟大约 190 英寸 (465 厘米)。

[0081] 然后使用第二 CVD 涂布机使用 3 个狭槽 (该涂布机具有 7 个狭槽) 涂布浮法条带。二氧化钛前体是异丙醇钛 (IV) (TPT)。通过 CVD 顶涂布机中的各狭槽的 TPT 蒸气和载体的总流量为每分钟 85 标准立方英尺 (SCFM) (每分钟 2407 标准升, s1m)。通过 CVD 顶涂布机中的各狭槽的异丙醇钛 (IV) (TPT) 的体积百分比为 0.2848%。

[0082] 实施例 12 按照与实施例 9-11 类似的方式进行, 不同的是二氧化钛功能涂层直接沉积在浮法玻璃条带上。

[0083] 表 7. 实施例 9-12 的底涂层的前体体积百分比

[0084]

	例 9	例 10	例 11	例 12
狭槽 1 处 TEOS 的体积%	0.290	0.428	0.319	N/A
狭槽 1 处 TPT 的体积%	0.073	0.064	0.080	N/A
狭槽 1 处 ATSB 的体积%	0.097	0.086	0.064	N/A
狭槽 2 处 TEOS 的体积%	0.299	0.302	0.246	N/A
狭槽 2 处 TPT 的体积%	0.150	0.181	0.147	N/A
狭槽 2 处 ATSB 的体积%	0.100	0.060	0.049	N/A

[0085] 实施例 9-12 的底涂层的氧化铝和二氧化钛量以及厚度显示在表 8 中, 并按照与之前对实施例 1-3 所述的相同的方式测定。用 TFCalc[®] 软件使用光学数据将二氧化钛顶涂层厚度建模。应该指出, 实施例 9-11 的二氧化钛浓度包括来自底涂层和功能涂层的二氧化钛。对于实施例 12, 通过 XRF 测定的二氧化钛仅来自功能涂层。

[0086] 表 8. 实施例 9-12 的涂层组成和厚度数据

[0087]

	例 9	例 10	例 11	例 12
氧化铝 [微克 / 平方厘米]	0.98	1.07	0.64	0
二氧化钛 [微克 / 平方厘米]	35.1	34.1	34.5	28.9
二氧化钛在底涂层中的平均体 积%	33.2	27.1	30.0	0
二氧化硅在底涂层中的平均体 积%	60.5	68.2	67.0	0
氧化铝在底涂层中的平均体积%	4.3	4.7	3.0	0
底涂层的厚度 [纳米]	63	64	59	0
二氧化钛功能性涂层的厚度 [纳米]	115	130	103	116

[0088] 使用可购自 Perkin-Elmer Corporation (Norwalk, CT) 的 Lambda9 分光光度计测量实施例 9-12 的涂覆面的反射色性能。对于实施例 9-12, 根据 CIE 1967 标准色坐标的 L*、a* 和 b* 值显示在下表 9 中。

[0089] 表 9. 实施例 9-12 的测得的颜色性能

[0090]

	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
a*	-9.53	-6.65	-3.40	7.73
b*	-7.22	-4.66	-10.54	-40.04
L*	48.39	52.79	45.57	44.39

[0091] 如上所述对制成的实施例施以硬脂酸试验。使用硬脂酸试验计算的实施例 9-12 的涂覆基底的光催化活性显示在表 10 中。对于本发明, 等于或大于 $50 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{min}^{-1}$ 的 PCA 是合意的。

[0092] 表 10. 实施例 9-12 的硬脂酸试验的结果

[0093]

	PCA ($\times 10^{-3}$ 厘米 ⁻¹ 分钟 ⁻¹)
实施例 9	57.0
实施例 10	58.2
实施例 11	60.4
实施例 12	25.4

[0094] 实施例 13-16 代表在透明玻璃基底上的薄膜的模型, 包括含二氧化硅与氧化锆的混合物的底涂层和在底涂层上的二氧化钛涂层。底涂层设计成由两层构成, 第一层 $> 50\%$ 二氧化硅以产生用于获得更好阻隔性能的无定形材料, 第二层具有较少量的二氧化硅以产生更高的折射指数, 由此使折射指数由低到高渐变通过涂层厚度。该模型设计成从涂覆面上产生在 a* 为 -10 至 0; b* 为 -15 至 0; 且 L* 为 44 至 54 的反射色。表 11 含有涉及实施例 13-16 中建模的涂层的组成和厚度的信息。

[0095] 表 11. 实施例 13-16 的涂层组成和厚度数据

[0096]

	例 13	例 14	例 15	例 16
第一底涂层的厚度 [纳米]	36.93	36.93	23.76	23.76
第一底涂层中二氧化硅的体积%	54.8	54.8	70.6	70.6
第一底涂层中氧化锆的体积%	45.2	45.2	29.4	29.4

第二底涂层的厚度 [纳米]	40.29	40.29	56.61	56.61
第二底涂层中二氧化硅的体积%	10.3	10.3	20.0	20.0
第二底涂层中氧化锆的体积%	89.7	89.7	80.0	80.0
二氧化钛涂层的厚度 [纳米]	76.00	110.00	95.00	118.00

[0097] 从实施例 13-16 的涂覆面的反射色的 L*、a* 和 b* 值显示在下表 12 中。使用 TFCalc[®] 软件由薄膜堆叠设计计算根据 CIE 1967 标准色坐标的 L*、a* 和 b* 值。

[0098] 表 12. 实施例 13-16 的建模颜色性能

[0099]

	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
a*	-0.61	-2.4	-5.1	-1.1
b*	-1.3	-8.6	-2.1	-1.5
L*	51.76	52.23	51.41	54.04

[0100] 结论

[0101] 上述实施例表明,本发明的底涂层改进了通过涂覆基底硬脂酸试验测得的光催化性能 (PCA)。实施例 1-3 证实了包含氧化铝与二氧化硅的混合物的底涂层的作用。借助该底涂层,涂覆基底表现出 $87 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{min}^{-1}$ 的 PCA。不使用该底涂层时,基底表现出 $43 \times 10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{min}^{-1}$ 的 PCA。类似地,具有包含二氧化硅与氧化锆的基底层的实施例 5-8 表现出比不含底涂层的情况 (实施例 4) 更高水平的 PCA。实施例 9-11 对于包含氧化铝、二氧化硅和二氧化钛的混合物的底涂层表现出相同的现象。

[0102] 在某些实施方案中,涂覆基底必须符合从涂覆面上测得的下列反射色规格:a* 为 -20 至 20 ;b* 为 -20 至 20 ;L* 为 40 至 60。实施例 9-11 表明,本发明的涂层可以是所需色彩规格。

[0103] 实施例 13-16 表明,可以设计符合所需色彩规格的由多层二氧化硅和氧化锆薄膜构成的底涂层。

[0104] 本领域技术人员容易认识到,可以在不背离前述说明中公开的概念的情况下对本发明作出修改。这类修改被视为包含在本发明的范围内。相应地,上文详细描述的具体实施方案仅是示例性的而不是限制本发明的范围,其是所附权利要求及其任何和所有等同物的整个涵盖范围。