

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3484/84

(51) Int.Cl.⁵ : **C03C 17/23**

(22) Anmeldetag: 2.11.1984

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1989

(45) Ausgabetag: 10. 5.1990

(30) Priorität:

22.12.1983 GB 8334257 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

US-A-3647531 US-A-3451795

(73) Patentinhaber:

GLAVERBEL
B-1170 BRÜSSEL (BE).

(72) Erfinder:

TERNEU ROBERT
THIMEON (BE).

(54) BESCHICHTETES VERGLASUNGSMATERIAL

AT 390 429 B

Die Erfindung betrifft Verglasungsmaterial, das einen pyrolytisch gebildeten, lichtdurchlässigen, gegen Sonnenstrahlung abschirmenden Metalloxidüberzug aufweist.

Die US-A 3 647 531 zeigt und beschreibt ein Verfahren zur Ausbildung von elektrisch leitenden Schichten auf Glas oder Keramik. Dabei erfolgt die Beschichtung durch ein Trocknen der aufgetragenen Lösung und ein nachfolgendes Aushärten bei beispielsweise 600 °C über eine Zeitdauer von 30 Minuten. Durch eine derartige Behandlung kann dabei eine Kristallisation oder Fehlkristallisation der gebildeten Schicht eintreten. Dabei wird insbesondere aufgrund der Tatsache, daß eine elektrisch leitende Schicht ausgebildet werden soll, ein zusätzliches Aushärten erforderlich.

Die US-A 3 451 795 zeigt und beschreibt ein Verfahren zur Verstärkung von Glasbehältern, wobei zur Erhöhung der Abriebfestigkeit eine Schicht aus Zinnoxid auf den Glasbehältern aufgebracht wird. Zur Erhöhung der Widerstandsfestigkeit gegenüber chemischen Angriffen kann dabei auch Titanoxid in geringen Mengen beigegeben werden. Bei diesem bekannten Verfahren ergeben sich dabei aufgrund der gegenüber der Herstellung einer Beschichtung für ein Verglasungsmaterial unterschiedlichen Zusammensetzung und Anforderungen an die aufgetragene Schicht von der Herstellung einer Beschichtung für eine Verglasung unterschiedliche Verfahrensschritte.

Die Verwendung von Fensterglas mit einem gegen Sonnenstrahlung abschirmenden Überzug ist wohlbekannt für die Verglasung von Gebäuden, um die Einstrahlung von Sonnenwärme in das Gebäude, insbesondere während heißem, sonnigem Wetter, zu vermindern, damit die Temperatur im Gebäude leicht auf einer bestimmten Höhe gehalten werden kann, wie sie beispielsweise für die Bewohner des Gebäudes angenehm ist, und von Computern oder anderen temperaturempfindlichen elektronischen Einrichtungen, die sich im Gebäude befinden können, zugelassen wird.

Es ist beispielsweise aus der europäischen Patentschrift EP 0 075 516 A1 bekannt, Glas mit einem gegen Sonnenstrahlung abschirmenden Überzug von Titandioxid zu versehen, der in einer Menge von größenordnungsmäßig 140 mg/m² aufgebracht ist, was einer Dicke von etwa 35 nm entspricht. Bekanntes Fensterglas mit einem Überzug von Titandioxid von 35 bis 40 nm Dicke gibt eine wirksame Abschirmung gegen Sonnenstrahlung und ergibt eine metallische Tönung in der Reflexion aufgrund von Interferenzeffekten. Für die Praxis ist es außerordentlich wichtig, daß ein solcher Überzug Anlaß zu einer Tönung bei der Reflexion gibt, die neutral oder sonstwie ästhetisch annehmbar ist. Unglücklicherweise sind bekannte Überzüge von Titandioxid mit bis zu 40 nm Dicke, wie sie für diesen Zweck verwendet werden, zu dünn, um ausreichende Abriebfestigkeit zu haben, so daß das Produkt eine unzureichende Gebrauchsdauer hat. Es wäre möglich, dem Überzug zusätzliche Abriebfestigkeit zu verleihen, indem man ihn dicker macht. Es wurde zum Beispiel gefunden, daß Titandioxid-Überzüge mit einer Dicke im Bereich von 50 nm bis 60 nm eine zufriedenstellende Abriebfestigkeit für den beabsichtigten Verwendungszweck haben. Die Erhöhung der Dicke eines solchen Überzuges hat jedoch den Effekt, daß die Tönung bei Reflexion geändert wird, und ein Titandioxid-Überzug von 50 bis 60 nm gibt eine unangenehme gelbe Färbung bei Reflexion.

Ziel der Erfindung ist ein Verglasungsmaterial, das einen pyrolytisch gebildeten, lichtdurchlässigen, gegen Sonnenstrahlung abschirmenden Metallüberzug derart aufweist, daß die Farbe des Überzuges, wenn er bei Reflexion betrachtet wird, in einer Weise verändert werden kann, die nicht vollständig von der Dicke des Überzuges abhängt.

Gemäß der Erfindung wird ein Verglasungsmaterial geliefert, das einen pyrolytisch gebildeten, lichtdurchlässigen, gegen Sonnenstrahlung abschirmenden Metalloxidüberzug aufweist, der dadurch gekennzeichnet ist, daß wenigstens 95 Gewichtsprozent (Gew.-%) der Metallionen im Überzug aus Zinn und Titan bestehen, daß der Überzug wenigstens 30 % Zinn und wenigstens 30 % Titan aufweist, berechnet als Gewichtsprozent des jeweiligen Dioxids im Überzug, und daß der Überzug einen Brechungsindex aufweist, der nicht größer als 2,2 ist.

Der Brechungsindex eines dünnen, pyrolytisch gebildeten Titandioxid-Überzuges ist etwa 2,3. Durch die Anwendung der vorliegenden Erfindung wird der Brechungsindex des Überzuges insgesamt durch Zugabe von ausreichend Zinnionen in den genannten Grenzen verringert und demgemäß kann ein Überzug gemäß der Erfindung bis zur gleichen optischen Dicke jedoch zu einer größeren tatsächlichen Dicke gebracht werden, als ein Überzug aus praktisch reinem Titandioxid. Es ist ersichtlich, daß die Abriebfestigkeit eines solchen Überzuges von der Art und der tatsächlichen Dicke des Überzuges abhängt, während alle Interferenzeffekte aufgrund des Überzuges von seiner optischen Dicke abhängen. Die optische Dicke eines Überzuges, die seine Reflexionseigenschaften bestimmt, ergibt sich durch zweimal seine tatsächliche Dicke, multipliziert mit seinem Brechungsindex. Demgemäß liefert die Erfindung ein Mittel zur Verbesserung der Abriebfestigkeit dieses Überzuges während die Farbe bei Reflexion gesteuert wird, so daß der erhaltene Überzug bessere Alterungseigenschaften hat. Die Abriebfestigkeit eines Überzuges gemäß der Erfindung wird verbessert im Vergleich zu einem Titandioxidüberzug der gleichen optischen Dicke, da der Überzug gemäß der Erfindung eine größere tatsächliche Dicke hat und auch weil die Zugabe von Zinnionen die Art des Überzuges in einer Weise verändert, die zur Begünstigung der Abriebfestigkeit günstig ist. Es ist somit möglich, einen dünnen Titanüberzug vorzutauschen, der jedoch bessere Alterungseigenschaften hat. Dadurch, daß der Überzug wenigstens 30 % Zinn und wenigstens 30 % Titan, berechnet als Gewichtsprozent der jeweiligen Dioxide im Überzug, enthält, ergibt sich der beste Ausgleich zwischen den Eigenschaften des Überzuges bezüglich Abschirmung gegen

Sonnenstrahlung (die größtenteils auf das Vorliegen von Titan zurückzuführen sind) und Verminderung des Brechungsindex und der Zunahme der Abriebfestigkeit (die dem Vorliegen von Zinn zuzuschreiben sind). Um die beste Abriebbeständigkeit zu erreichen, ist es dabei bevorzugt, daß der Überzug wenigstens 40 % Zinn, berechnet als Gewichtsprozent Zinndioxid, im Überzug aufweist.

Der Brechungsindex eines solchen Überzuges kann durch die klassische ellipsometrische Arbeitsweise gemessen werden, wie sie in "Thin Film Phenomena" von K.L.Chopra, McGraw Hill, 1969, Seiten 738-741, beschrieben ist und wenn hier Bezugnahmen auf spezielle Werte des Brechungsindex gemacht werden, sind dies Bezugnahmen auf Werte, die nach dieser Arbeitsweise gemessen sind, wobei die Messungen unter Verwendung von Natrium-D-Licht durchgeführt werden.

Die Prüfung auf die Abriebfestigkeit des Überzuges kann unter Verwendung eines ringförmigen hin- und hergehenden Reibungsteiles mit einem Innendurchmesser von 2 cm und einem Außendurchmesser von 6 cm vorgenommen werden, was eine Reiboberfläche von 25 cm^2 ergibt und aus einem Filzstück auf einem kreisförmigen Metallteil gebildet ist. Das Reibteil ist in ein belastetes Rohr eingesetzt (Gewicht der Anordnung 1,7 kg), das senkrecht in einer Halterung gleitet. Dadurch wird ein konstanter Kontakt zwischen dem Reibteil und der Probe gewährleistet. Das Loch durch das ringförmige Metallteil bildet einen Behälter für eine wäßrige Suspension von gemahlenem Sand mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,1 mm, den man zwischen dem Filzstück und dem beschichteten Verglasungsmaterial, das untersucht werden soll, ausfließen läßt. Der Träger, welcher das Reibteil hält, wird durch ein Kurbelsystem mit einer Amplitude von 3 cm bei einer Frequenz von 1 Hz hin- und herbewegt. Nach einer gewissen Zeit erhält man ein Abnutzungsmuster, das durch Kratzer gebildet wird, die sehr nahe beieinanderliegen, während unzerstörter Überzug zwischen ihnen liegt, worauf allmählich die vollständige oder fast vollständige Entfernung des Überzuges folgt. Spezielle Hinweise oder Vergleichsbezugnahmen auf Abriebfestigkeit bedeuten hier Bezugnahmen auf die Abriebfestigkeit, wie sie durch diese Prüfung gemessen ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die relativen Mengenanteile von Zinn- und Titanionen im Überzug derart, daß sie dem Überzug einen Brechungsindex von wenigstens 1,9 verleihen. Dies gewährleistet, daß ein hohes Ausmaß an Reflexion von sichtbarem Licht am Überzug erfolgt.

Vorteilhafterweise sind die relativen Mengenanteile von Zinn- und Titanionen im Überzug derart, daß sie dem Überzug einen Brechungsindex von nicht mehr als 2,15 verleihen. Dies gestattet eine entsprechend größere tatsächliche Dicke für die gegebene optische Dicke des Überzuges.

Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist die Ausbildung so getroffen, daß der Überzug wenigstens 30 % Zinn und wenigstens 30 % Titan aufweist, berechnet als Gewichtsprozent des jeweiligen Dioxids im Überzug, und daß die Dicke des Überzuges und die relativen Mengenanteile von Zinn- und Titanionen im Überzug so gewählt sind, daß sie eine Interferenzverbesserung der Reflexion des sichtbaren Lichtes innerhalb des Wellenlängenbereiches von unter 500 nm ergeben. Auf diese Weise zeigt das Verglasungsmaterial eine metallische Tönung, wenn es bei gewöhnlichem Tageslicht in Reflexion von der beschichteten Seite betrachtet wird.

Dabei kann der Überzug auf Flachglas bzw. Glasscheiben aufgebracht sein.

Ein solches Glas kann klares Glas sein oder es kann opak sein, zum Beispiel zur Verwendung als äußere Bedeckungsscheiben für Gebäude auf Bodenhöhe. Ausführungsformen, in denen das Scheibenglas getöntes Glas ist, zum Beispiel Bronzeglas, haben vorteilhafte lichtabsorbierende Eigenschaften.

Die folgenden Beispiele zeigen nun ausführliche, verschiedene bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung.

Prüfprobe

Ein Titandioxidüberzug von 45 nm Dicke kann auf Glas, wie in Beispiel 1 der GB-PS 1 397 741 beschrieben, durch Pyrolyse von Titanylacetylacetonat gebildet werden. Es wurde gefunden, daß bei Bildung in dieser Weise der Titandioxidüberzug einen Brechungsindex von 2,3 und somit eine optische Dicke bei Reflexion von 207 nm hat. Bei Prüfung der Abriebfestigkeit dieses Überzuges wurde festgestellt, daß wenigstens im mittleren Teil der abgeriebenen Fläche der Überzug innerhalb von 5 Minuten praktisch vollständig entfernt war.

Beispiel 1

Ein Oxidüberzug aus 40 % Zinn und 60 % Titan, berechnet als Gewichtsprozent der jeweiligen Dioxide im Überzug, wurde durch Pyrolyse auf einer heißen Glasunterlage aus einer Lösung gebildet, die Titanylacetylacetonat und Zinndibutyldiacetat enthielt. Der erhaltene Überzug hatte einen Brechungsindex von 1,9 und wurde in einer Dicke von 55 nm ausgebildet, so daß er die gleiche optische Dicke hatte wie der Überzug der Prüfprobe. Wenn die Abriebfestigkeit dieses Überzuges untersucht wurde, wurde nach 30 minütigem Abrieb festgestellt, daß nur einige Kratzer im Überzug zu sehen waren, wenn der Überzug durch ein Mikroskop betrachtet wurde.

Der Überzug zeigte bei Reflexion eine metallische Tönung.

Bei einer Modifikation dieses Beispiels wurde der Überzug auf getöntem Glas gebildet, um eine Verminderung in der Lichtdurchlässigkeit zu erzielen.

Beispiel 2

Ein 6 mm dickes Band aus frisch gebildetem heißem klarem Flachglas wurde durch eine Beschichtungsstation mit einer Geschwindigkeit von 8,5 m/min geführt. Die Atmosphäre in der Beschichtungsstation hatte eine mittlere Temperatur von etwa 300 °C und das in die Station eintretende Band hatte eine mittlere Temperatur von etwa 600 °C.

Eine Beschichtungsvorläuferlösung war wie folgt zusammengesetzt:

Zinndibutyldiacetat	6,7 kg
Titandiäcetylacetonatdiisopropylat	12,5 kg
Dimethylformamid	auf 100 l

Diese Lösung wurde in einer Menge von 120 Liter/Stunde aufgesprüht, um einen Überzug von 42 nm Dicke auf dem Glasband zu bilden.

Die berechnete Zusammensetzung des Überzuges in Gewichtsprozent betrug 47 % Zinndioxid und 53 % Titandioxid, und der Überzug hatte einen Brechungsindex von 1,9.

Bei Lichteinfall auf die beschichtete Fläche einer Scheibe, die aus diesem Band geschnitten war, betrug die Lichtdurchlässigkeit der Scheibe 74,2 % und die Lichtreflexionsfähigkeit von der beschichteten Seite betrug 22,5 %. Der Überzug zeigte eine metallische Tönung bei Reflexion und seine Abriebfestigkeit war ähnlich derjenigen, die in Beispiel 1 gezeigt ist.

Bei einer Abänderung dieses Beispiels wurde der Überzug auf getöntem Glas gebildet, um eine Verminderung in der Lichtdurchlässigkeit zu erzielen.

Beispiel 3

Ein 8 mm dickes Band aus klarem Float-Glas wurde noch heiß durch Pyrolyse einer Beschichtungsvorläuferlösung beschichtet, die wie folgt zusammengesetzt war:

Zinndibutyldiacetat	9,3 kg
Titandiäcetylacetonatdiisopropylat	27,8 kg
Dimethylformamid	auf 100 l

Die Lösung wurde gegen das Band in einer Menge von 87 Liter/Stunde abgegeben, um einen Überzug von 53 nm Dicke zu bilden, der 40 Gewichtsprozent Zinndioxid enthielt. Der Brechungsindex des Überzuges betrug 2,1.

Bei Lichteinfall auf die beschichtete Seite einer Scheibe, die aus diesem Band geschnitten war, betrug die Lichtdurchlässigkeit der Scheibe 66 % und die Lichtreflexionsfähigkeit von der beschichteten Seite betrug 28 %. Der Überzug zeigte eine metallische Tönung bei Reflexion und seine Abriebfestigkeit war ähnlich derjenigen die in Beispiel 1 angegeben ist.

Bei einer Abänderung des Beispiels wurde der Überzug auf getöntem Glas gebildet, um eine Verminderung der Lichtdurchlässigkeit zu erzielen.

Beispiel 4

Ein 6 mm dickes Band aus frisch gebildetem heißem bronzefarbenem Float-Glas wurde durch eine Beschichtungsstation geführt.

Eine Beschichtungsvorläuferlösung war wie folgt zusammengesetzt:

Zinndibutyldiacetat	13,2 kg
Titandiäcetylacetonatdiisopropylat	27,8 kg
Dimethylformamid	auf 100 l

Diese Lösung wurde in einer Menge von 82 Liter/Stunde aufgesprüht, um einen Überzug von 50 nm Dicke auf dem Glasband zu bilden.

Die berechnete Zusammensetzung des Überzuges in Gewichtsprozent betrug 42 % Zinndioxid und 58 % Titandioxid, und der Überzug hatte einen Brechungsindex von 2,1.

Bei Lichteinfall auf die beschichtete Seite einer Scheibe, die aus diesem Band geschnitten war, betrug die Lichtdurchlässigkeit der Scheibe 39 % und die Lichtreflexion von der beschichteten Seite betrug 24 %. Der Überzug zeigte eine metallische Tönung bei Reflexion und seine Abriebfestigkeit war ähnlich der von Beispiel 1.

Bei einer Abänderung bei jedem der vorhergehenden Beispiele enthielt die benutzte Beschichtungsvorläuferlösung zusätzliche Bestandteile, so daß sich im Überzug ein Dotierungsmittel bildete, das bis zu 5 Gewichtsprozent der Metallionen im Überzug ausmachte, wobei die relativen Mengenteile von Zinn- und Titandioxid wie angegeben verblieben.

PATENTANSPRÜCHE

5

- 10 1. Beschichtetes Verglasungsmaterial mit einem pyrolytisch gebildeten, lichtdurchlässigen, gegen Sonnenstrahlung abschirmenden Metalloxidüberzug, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens 95 Gewichtsprozent (Gew.-%) der Metallionen im Überzug aus Zinn und Titan bestehen, daß der Überzug wenigstens 30 % Zinn und wenigstens 30 % Titan aufweist, berechnet als Gewichtsprozent des jeweiligen Dioxids im Überzug, und daß der Überzug einen Brechungsindex aufweist, der nicht größer als 2,2 ist.
- 15 2. Verglasungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die relativen Mengenanteile von Zinn- und Titanionen im Überzug derart sind, daß sie dem Überzug einen Brechungsindex von wenigstens 1,9 verleihen.
- 20 3. Verglasungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die relativen Mengenanteile von Zinn- und Titanionen im Überzug derart sind, daß sie dem Überzug einen Brechungsindex von nicht mehr als 2,15 verleihen.
- 25 4. Verglasungsmaterial nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Überzug wenigstens 40 % Zinn, berechnet als Gewichtsprozent Zinndioxid, im Überzug aufweist.
- 30 5. Verglasungsmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Überzug wenigstens 30 % Zinn und wenigstens 30 % Titan aufweist, berechnet als Gewichtsprozent des jeweiligen Dioxids im Überzug, und daß die Dicke des Überzuges und die relativen Mengenanteile von Zinn- und Titanionen im Überzug so gewählt sind, daß sie eine Interferenzverbesserung der Reflexion des sichtbaren Lichtes innerhalb des Wellenlängenbereiches von unter 500 nm ergeben.