



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94115681.8

[51]Int.Cl⁵

C03C 17/25

[43]公开日 1995 年 5 月 24 日

[22]申请日 94.9.2

[30]优先权

[32]93.9.3 [33]DE[31]P4329651.3

[71]申请人 戈尔德施米特股份公司

地址 联邦德国埃森

[72]发明人 迪特尔·古尔

施文·乌韦·瓦勒里安

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

G02B 5/26

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 玻璃、玻璃陶瓷或搪瓷表面上制备导电性红外线反射层的方法

[57]摘要

一种经在加热到 400—800℃但低于其软化点的玻璃、玻璃陶瓷或搪瓷表面上喷涂并热分解含有 Sn(IV) 化合物及含氟化合物掺杂剂的液态配制, 在上述表面上制备导电性红外线反射层的方法, 其中, 将用离子稳定的有机锡(IV) 酸溶胶用作液态配制, 该溶胶中含有分子中具有至多 6 个碳原子的脂族醇或酮, 或者沸点低于 180℃的酯作为液态有机介质, 并含有其量足以进行掺杂的氟离子。

权 利 要 求 书

1、一种通过在加热到400-800℃但低于其软化点的玻璃、玻璃陶瓷或搪瓷表面上喷涂并热分解含有 $\text{Sn}(\text{IV})$ 化合物及含氟化合物掺杂剂的液态制剂，以在所述表面上制备导电性红外线反射层的方法，其特征在于，将用离子稳定的有机锡(IV)酸溶胶用作液态制剂，其中含有分子中至多各具6个碳原子的脂族醇或酮，或者沸点低于180℃的酯作为液态有机介质，并含有足够量的用以进行掺杂的氟离子。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，喷涂一种锡(IV)酸溶胶，该溶胶经选自氯化锡(II)、草酸锡(II)及乙酸锡(II)组成的一组的一种基料锡化合物在所述有机介质中与过氧化氢反应而制得，而且在锡(IV)酸溶胶形成的同时或之后，将掺杂剂加入到其中。

3、根据权利要求2所述的方法，其特征在于，喷涂一种锡(IV)酸溶胶，该溶胶经所述基料锡化合物和一种含锡和氟的掺杂剂在所述有机介质中与过氧化氢反应而制得，该掺杂剂选自由氟化锡(II)和三氟乙酸锡(II)组成的一组含锡和氟的化合物。

4、根据权利要求2所述的方法，其特征在于，将掺杂剂随后加到已形成的锡(II)酸溶胶中，并将氢氟酸、三氟乙酸或其酐、氟化锡(II)或六氟硅酸用作掺杂剂。

5、前述诸项权利要求中一项或多项所述的方法，其特征在于，通过添加烷基锡氧化物来提高锡(IV)酸溶胶中的锡含量，其中所述的烷基至多可具有6个碳原

子。

6、前列诸项权利要求中一项或多项所述的方法，其特征在于，喷涂一种锡（IV）酸溶胶，该溶胶含有100-1200 g / L 锡，其中锡对氟的摩尔比为1：0.1至1：0.8。

7、根据权利要求6 所述的方法，其特征在于，使用一种含锡200-500 g / L 的锡（IV）酸溶胶。

玻璃、玻璃陶瓷或搪瓷表面上制备导电
性红外线反射层的方法

本发明涉及一种经在加热到 $400-800^{\circ}\text{C}$ 但低于其软化点的玻璃、玻璃陶瓷或搪瓷表面上喷涂并热分解含有 Sn(IV) 化合物及含氟化合物掺杂剂的液态配剂，在上述表面上制备导电性红外线反射层的方法。

众所周知，玻璃表面上的导电性掺氟氧化锡层，不仅使所涂覆表面的电阻下降，而且使该表面上红外反射性提高。为了制备这样的膜层，需使适宜的含锡化合物（基料化合物）连同授氟化合物（掺杂剂）一起同时与加热到 $400-800^{\circ}\text{C}$ 的玻璃表面接触。含锡的基料化合物在玻璃、玻璃陶瓷或搪瓷的表面上形成结合牢固的氧化锡膜层。由掺杂剂释出的氟使导电性得以提高，并产生高红外反射性。

从工艺学角度来看，对于在表面上喷涂掺氟氧化锡膜层而言，喷涂适宜的含锡含氟溶液尤为简便。

EP-A-0158399中记载了一种在玻璃表面上制备优质掺氟氧化锡膜层用的液态制剂。该制剂的组成为：

a) $1-30\%$ （重量）的掺杂剂，它以有机氟化合物为主，选自三氟乙酸或其酐、三氟乙酸乙酯、三氟乙醇及五氟丙酸，及

b) $70-99\%$ （重量）有机锡化合物，它选自烷基锡三氯化物、二烷基锡二氯化物、烷基二氟锡乙酸盐、烷基氟锡二乙酸盐、氯化锡的酯或四氯化锡。

但是，由于含氯掺杂剂沸点很低，大部分不起作用地蒸发掉，从而不能参与氧化锡膜层的形成，所以这种方法不能令人满意。此外，由于这种效应，基体的热表面被强烈冷却。对于形成均匀膜层而言，这是不利的，而且会使光学特性和功能特性变差。

E P - B - 0 3 1 2 8 7 9 中记述了一种制剂，它由四氯化锡或烷基锡三氯化物同氟硼酸锡（II）一起溶于极性有机溶剂而成。

据D E - P S 3 7 3 5 5 9 1 所记述，作掺杂剂的是氟硅酸锡（II），而据D E - P S 3 7 3 5 5 7 4 所记述，则为氟化锡（II）。

然而，这种制剂的主要缺点是氯含量高。热解时，产生的产物中有氯化氢气体，它对健康有害，并能腐蚀和损害某些材料。

本发明涉及的技术难点是，寻找一种具有下列特性的制剂：

(i) 该制剂应当均匀，并已含掺杂剂；

(i i) 该制剂应当长期稳定，并易用醇、酮、酯及其它极性溶剂稀释；

(i i i) 该制剂中的氯含量应当被减到最小程度；

(i v) 用该制剂在基体上形成的氧化锡膜层，应在可见光波长范围内高度透明，表面电阻尽可能低，而且在红外光波长范围内具有高反射率。

本发明的目的是提供一种在玻璃、玻璃陶瓷或搪瓷表面上制备导电性红外线反射层的方法。

有一种制剂能出乎预料地满足这种要求，该制剂的特征在于，作液态制剂用的是用离子稳定化的有机锡（IV）酸溶胶（a c i d s o l s ），其中含有的作为

液态有机介质的是分子中至多各具6个碳原子的脂族醇或酮，或者沸点低于180℃的酯，以及足够量的用以进行掺杂的氟离子。

一种优选方法的特征在于，喷涂一种锡（IV）酸溶胶，该溶胶是这样制得的：将选自由氯化锡（II）、草酸锡（II）及乙酸锡（II）组成的一组的一种基料锡化合物，在上述有机介质中与过氧化氢反应，而且在锡（IV）酸溶胶形成的同时或之后，将掺杂剂加入其中。

优选是在溶胶形成之前就加入掺杂剂。因此，另一种更优选的方法是，喷涂一种锡（IV）酸溶胶，该溶胶经所述基料锡化合物和一种含锡和氟的掺杂剂在上述有机介质中与过氧化氢反应而制得，所述的掺杂剂选自由氯化锡（II）和三氟乙酸锡（II）组成的一组含锡和氟的化合物。

另一种方法是，将掺杂剂随后加到已形成的锡（IV）酸溶胶中，并将氢氟酸、三氟乙酸或其酐、氯化锡（II）或六氟硅酸用作掺杂剂。

锡（IV）酸溶胶中的锡含量可通过添加烷基锡氧化物来提高，其中所述的烷基至多可具有6个碳原子。适宜的烷基锡氧化物的例子是单丁基锡氧化物及二丁基锡氧化物。藉此措施，就可在相同锡含量的稀释液中，再次将氟含量降低。

优先选用含100-1200 g / L 锡，尤其是200-500 g / L 锡，而且锡对氟的摩尔比为1 : 0.1 至1 : 0.8 的锡（IV）酸溶胶。

有机介质的例子为：

醇类，如乙醇、异丙醇；酮类，如丙酮；酯类，如乙酸丁酯。

为了制得胶态沉淀物并防止晶体生长，采用的有机介质优先是醇类。这些溶胶中的初始颗粒尺寸用透射电子显微镜测量，约为5 nm。这些锡（IV）酸溶胶溶液具有抗水解稳定性，即使经较长时间放置也不产生沉淀。

为了实施本发明的涂覆，将本发明中必须使用的制剂借助压缩空气操作的喷枪以喷雾法喷到预先加热过的表面上。此时，基体应当具有400 - 800 °C的温度，但是该温度须低于基体的熔点或软化点。经热解，就能在这些表面上产生掺氟氧化锡膜层。该膜层的厚度可在100 nm和2 μm之间的范围内变化。按该方法使用本发明制剂制备的膜层，其特点是对可见光的透光度高（75 - 88 %）。在2.5 及1.5 μm之间的波长范围内，总红外反射率大于80 %。

下述实施例用来进一步阐述本发明，但不是限制本发明。

实施例1

在一个装有K P G搅拌器的500 ml 多颈烧瓶中，预先加入一种由16.5 g 氟化锡（II）和113.9 g 氯化锡（II）悬浮于82.8 g 乙醇所成的悬浮液。在缓慢搅拌下，在2小时内滴加34.3 g 70 %的过氧化氢溶液。滴加过程中，反应温度不应超过35 °C。反应后得透明溶液。将其用乙醇稀释至50 %，然后喷到预先在700 °C炉温下加热过5 分钟的玻璃平板（160 mm × 180 mm × 6 mm）上。

以此方式用Walther 型手持喷枪（喷嘴直径1 mm，喷雾压力4 巴）涂覆的玻璃板，在喷液量为7 mL 和喷涂时间为5 秒时，冷却后具有下列性能值：

表面电阻率：9 欧姆/ 平方，
红外反射率：89 %，
膜层厚度：600 nm。

实施例2

将用氟化物稳定且锡含量为497 g / L 的乙醇的锡（IV）酸溶胶用1 %（重量）40 %的氢氟酸掺杂。然后，用乙醇将该溶液稀释到含量为45 %。

用此稀释溶液涂覆的玻璃板，在冷却后具有下列性能值：

表面电阻率：12 欧姆/ 平方，
红外反射率：84 %，
膜层厚度：800 nm。

实施例3

使用实施例1 中所制备的并用氟化物和氯化物稳定乙醇的锡（IV）酸溶胶，另外还溶入29.8 g 单丁基锡氧化物（MBTO）。然后，将此溶液用乙醇稀释至37.5 %。

用此稀释溶液涂覆的玻璃板，在冷却后具有下列性能值：

表面电阻率：9 欧姆/ 平方，
红外反射率：91 %，
膜层厚度：700 nm。

实施例4

将锡含量为347 g / L、用氟化物和氯化物稳定的异丙醇的锡（IV）酸溶胶（Cl : F（摩尔比）=1 :

0 . 1 5) , 不经稀释喷到加热过的玻璃平片上。测得下列性能值:

表面电阻率: 1 8 欧姆/ 平方,

红外反射率: 8 1 % ,

膜层厚度: 8 5 0 n m 。

实施例5

将锡含量为2 8 7 g / L 、用氟化物和氟化物稳定的、溶于丙酮溶剂的锡 (IV) 酸溶胶 (C l : F (摩尔比) = 1 : 0 . 2) , 不经稀释喷到预先加热过的玻璃板上。测得下列性能值:

表面电阻率: 1 9 欧姆/ 平方,

红外反射率: 7 9 % ,

膜层厚度: 8 0 0 n m 。

实施例6

将锡含量为3 1 2 g / L 、用三氟乙酸盐及乙酸盐稳定的、溶于乙醇溶剂的锡 (IV) 酸溶胶 (三氟乙酸盐: 乙酸盐 (摩尔比) = 0 . 3 : 1) , 未经稀释喷到预先加热过的玻璃板上。测得下列性能值:

表面电阻率: 3 1 欧姆/ 平方,

红外反射率: 6 9 % ,

膜层厚度: 7 5 0 n m 。