(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. April 2003 (03.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/027034 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C03C

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10495

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. September 2002 (19.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 46 687.0 21. September 2001 (21.09.2001) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **FLABEG SOLARGLAS GMBH & CO KG** [DE/EE]; Siemensstrasse 3, 90766 Fürth (DE).

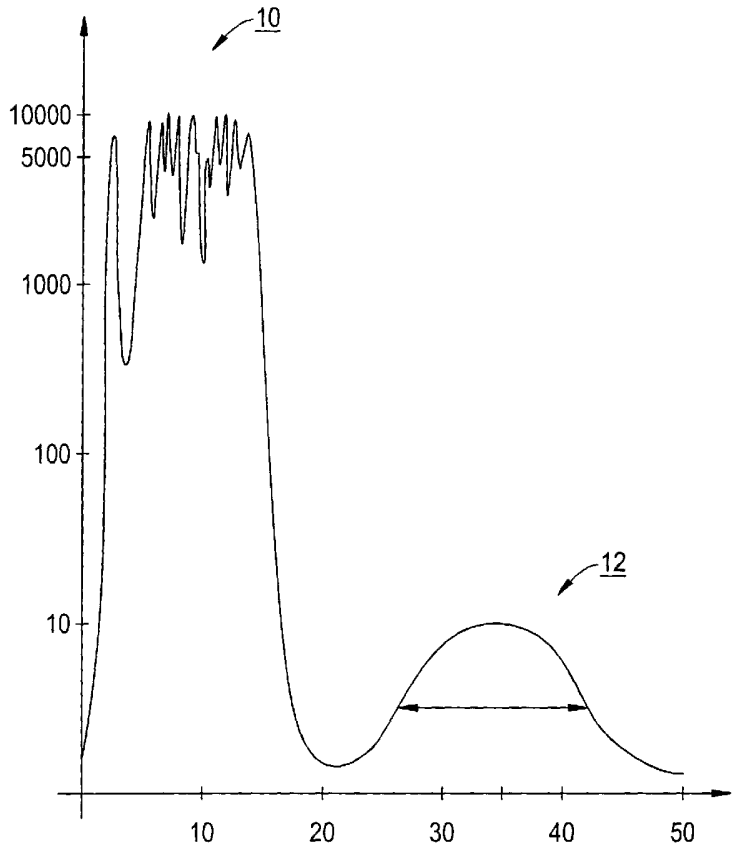
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **GLAUBITT, Walther** [DE/DE]; Margarethenstrasse 12, 92276 Margetshöchheim (DE). **KURSAWE, Monika** [DE/DE]; Tannenstrasse 2a, 64342 Seeheim-Jugenheim (DE). **GOMBERT, Andreas** [DE/DE]; Heinrich-Mann-Strasse 15, 79100 Freiburg (DE). **HOFMANN, Thomas** [DE/DE]; Sonnenstrasse 35, 90763 Fürth (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** GLASS COMPRISING A POROUS ANTI-REFLECTION SURFACE COATING AND METHOD FOR PRODUCING ONE SUCH GLASS

(54) **Bezeichnung:** GLAS MIT EINER PORÖSEN ANTIREFLEX-OBERFLÄCHENBESCHICHTUNG SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES GLASES



(57) **Abstract:** The invention relates to a glass (1) which is provided with a porous anti-reflection surface coating (2) based on SiO_2 particles. The aim of the invention is to provide one such glass with especially good optical properties in terms of a high degree of light transmission in the entire solar spectrum, and with an especially high mechanical resistance, especially a high mechanical abrasion resistance. To this end, the antireflection surface coating (2) based on SiO_2 particles comprises at least two particle fractions which differ from each other in their characteristic particle size. In order to produce a glass (1) which is coated in such a way, a glass substrate (4) is coated with a hybrid sol, the $[SiO_x(OH)_y]_n$ particles of said hybrid sol having a first fraction of particles of a first particle size and a second fraction of particles of a second particle size.

(57) **Zusammenfassung:** Ein Glas (1), versehen mit einer porösen Antireflex-Oberflächenbeschichtung (2) auf Basis von SiO_2-Partikeln, soll einerseits im Hinblick auf einen hohen Transmisionsgrad von Licht im gesamten solaren Spektrum besonders gute optische Eigenschaften und andererseits eine besonders hohe mechanische Festigkeit, insbesondere eine besonders hohe mechanische Abriebfestigkeit, aufweisen. Dazu weist die Antireflex-Oberflächenbeschichtung (2) auf Basis von SiO_2-Partikeln

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/027034 A2

(74) **Anwalt: TERGAU & POHL**; Eschersheimer Landstrasse 26, 60322 Frankfurt am Main (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

erfindungsgemäss zumindest zwei Partikelfraktionen auf, die sich in ihrer charakteristischen Partikelgrösse voneinander unterscheiden. Zur Herstellung eines derartig beschichteten Glases (1) wird ein Glassubstrat (4) mit einem Hybridsol beschichtet, dessen $[SiO_x(OH)_y]_n$-Partikel eine erste Fraktion von Partikeln mit einer ersten Teilchengrösse und eine zweite Fraktion von Partikeln mit einer zweiten Teilchengrösse umfassen.

Beschreibung

Glas mit einer porösen Antireflex-Oberflächenbeschichtung sowie Verfahren zur Herstellung des Glases

Die Erfindung bezieht sich auf ein Glas, versehen mit einer porösen Antireflex-Oberflächenbeschichtung auf Basis von SiO_2-Partikeln. Sie betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Glases sowie eine Verwendung eines derartigen Glases.

Beim Durchgang von Licht durch die Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes wird ein Teil der Strahlung reflektiert. Beispielsweise beträgt beim senkrechten Einfall von Licht auf eine Glasscheibe aufgrund der Differenz von deren Brechungsindex von n = 1,5 zum Brechungsindex von Luft mit n = 1 der reflektierte Anteil des einfallenden Lichts etwa 4%. Der gleiche Anteil von etwa 4% wird auch beim Austritt des Lichts aus dem Glas reflektiert. Somit tritt durch eine übliche Glasscheibe lediglich ein Anteil von maximal 92% des einfallenden Lichts hindurch, was gerade bei der Verwendung einer Glasscheibe zur Abdeckung von Solarkollektoren oder sonstigen optisch sensitiven Elementen zu unerwünschten Einbußen beim Wirkungsgrad führen kann. Daher ist es gerade bei der Abdeckung von Sonnenkollektoren wünschenswert, sogenannte entspiegelte Gläser zu verwenden, bei denen mittels einer Beschichtung der Oberflächen der Transmissionsgrad des jeweiligen Glases erhöht ist.

Zur Entspiegelung von Glas können Mehrfachschichten an der Oberfläche angebracht werden. Auf der Grundlage des Interferenzprinzips werden dabei alternierend Schichten mit hohem und mit niedrigem Brechungsindex aufgebracht. Aufgrund von Interferenzen der an den jeweiligen Grenzflächen zwischen den Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes jeweils reflektierten Teilwellen löschen sich diese in einem bestimmten Wellenlängenbereich aus, so dass für diese Wellenlängen eine besonders hochgradige Transmission erreichbar ist. Derartige alternierende Schichtsysteme sind jedoch wellenlängenselektiv und somit nicht für einen Einsatz in einem breitbandigen Spektrum geeignet. Derartig beschichtete Gläser sind somit zur Abdeckung beispielsweise von Sonnenkollektoren, bei denen es auf eine bestmögliche Einleitung von Licht im gesamten Sonnenspektrum ankommt, nicht geeignet.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Eine alternative Möglichkeit zur Entspiegelung von Glas besteht in der Aufbringung einer einzigen Schicht auf der jeweiligen Glasoberfläche. Eine besonders hohe Transmission ist dabei aus physikalischen Gründen erreichbar, wenn die Oberflächenschicht einen Brechungsindex gleich der Wurzel des Brechungsindex für Glas, also einen Brechungsindex von etwa 1,22, aufweist. In diesem Fall beträgt die Reflexion für Licht mit einer Wellenlänge vom 4-fachen der Schichtdicke nahezu Null, so dass Licht dieser Wellenlänge vollständig transmittiert wird. Aufgrund der vergleichsweise flachen funktionalen Wellenlängenabhängigkeit des Transmissionsgrades ist dieser aber auch für davon abweichende Wellenlängen noch besonders hoch. Daher wird gerade für Abdeckgläser für Sonnenkollektoren oder sonstige optisch sensitive Elemente eine Beschichtung mit einem Material angestrebt, das einen Brechungsindex möglichst nahe bei 1,22 aufweist.

Eine derartige Oberflächenbeschichtung eines Glases kann einerseits durch selektives Anätzen des Glases hergestellt werden. Beispielsweise können durch Anätzen von Kalk-Natron-Glas mit z.B. Flussäure oder Hexafluorokieselsäure Oberflächenschichten mit einem Brechungsindex von etwa 1,27 hergestellt werden, was dem gewünschten Ergebnis bereits sehr nahe kommt. Die solchermaßen hergestellten Oberflächenschichten besitzen neben guten optischen auch vergleichsweise gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe mechanische Abriebfestigkeit. Solchermaßen hergestellten Gläser sind somit auch zum täglichen Einsatz vergleichsweise gut geeignet. Nachteilig bei diesem Herstellungsverfahren ist jedoch, dass die Verwendung von äußerst umweltschädlichen und aggressiven Säuren erforderlich ist, was einen entsprechend hohen Entsorgungsaufwand und eine entsprechende Sorgfalt beim Umgang mit diesen Materialien bedingt.

Alternativ kann auch eine Beschichtung von Glas durch additives Aufbringen von Beschichtungsmaterial vorgesehen sein. An solchermaßen hergestellte beschichtete Gläser sind einerseits hohe Anforderungen hinsichtlich der optischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich eines vergleichsweise kleinen Brechungsindex von möglichst nahe bei 1,22, zu stellen. Andererseits sind bei diesen Gläsern aber auch hohe Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung, insbesondere an de-

ren Abriebfestigkeit, zu stellen, um diese für einen täglichen Gebrauch auch in einem vergleichsweise widrigen Umfeld geeignet zu machen. Im Hinblick auf diese Anforderungen haben sich Antireflex-Oberflächenbeschichtungen auf der Basis von SiO_2-Partikeln als besonders geeignet erwiesen.

Um einen geeignet niedrigen Brechungsindex der Oberflächenschicht möglichst nahe bei n = 1,22 zu ermöglichen, werden die Antireflex-Oberflächenbeschichtungen auf Basis von SiO_2-Partikeln üblicherweise porös ausgeführt, da lediglich aufgrund der Verdünnung des Beschichtungsmaterials mit Luft ein akzeptabel geringer Brechungsindex erreichbar ist. Derartige poröse Antireflex-Oberflächenbeschichtungen auf Basis von SiO_2-Partikeln zeichnen sich dabei üblicherweise durch mehr oder wenige lose, aneinander gefügte SiO_2-Partikel einer im Wesentlichen einheitlichen Teilchengröße aus.

Die Beschichtung eines Glases mit einer derartigen porösen Antireflex-Oberflächenbeschichtung auf Basis von SiO_2-Partikeln erfolgt üblicherweise unter Verwendung sogenannter Sole, in denen $[SIO_X(OH)_Y]_n$-Partikel mit Lösungsmitteln und ggf. mit einem Stabilisator versetzt sind. Auf der Basis derartiger Sole können Beschichtungslösungen bereitgestellt werden, in die das zu beschichtende Glas eingetaucht werden kann, wobei sich das schichtbildende Sol auf der Glasoberfläche niederschlägt.

Aus der DE 199 18 811 A1 ist die Verwendung eines derartigen Sols auf Basis eines Alkohol-Wasser-Gemisches zur Herstellung einer porösen Antireflex-Oberflächenbeschichtung auf Basis von SiO_2-Partikeln bekannt. Die dabei hergestellte Antireflex-Oberflächenbeschichtung zeigt vergleichsweise gute optische Eigenschaften und ist auch sinterstabil, so dass eine solchermaßen aufgebrachte Antireflex-Oberflächenbeschichtung auch bei einer nachfolgenden thermischen Behandlung des beschichteten Glases, beispielsweise zur Herstellung thermisch vorgespannten Sicherheitsglases, ihre optischen Eigenschaften nicht nennenswert verschlechtert. Allerdings hat sich für diese Beschichtung herausgestellt, dass die Abriebfestigkeit den Ansprüchen für einen Dauereinsatz nicht genügt. Beispielsweise zeigt für ein Glas mit einer derartigen porösen Antireflex-Oberflächenbeschichtung die Prüfung der Abriebfestigkeit nach DIN EN

1096-2 mittels Crockmeter-Test, dass bereits nach 10 Zyklen deutliche und nach 100 Zyklen sehr starke Schichtschädigungen auftreten.

Alternativ können zur Herstellung einer porösen Antireflex-Oberflächenbeschichtung auf einem Glas auch Sole auf Basis wässriger Systeme zum Einsatz kommen, die weniger als 1% organische Komponenten enthalten. Die durch die Verwendung derartiger tensidhaltiger, im Wesentlichen rein wässriger Sole herstellbaren Oberflächenschichten erhöhen die solare Transmission eines damit beschichteten eisenarmen Kalk-Natron-Glases auf bis zu 95,3%, wobei die Antireflex-Oberflächenbeschichtung einen Brechungsindex von 1,29 aufweist. Wie sich herausstellte, ist eine solchermaßen hergestellten Antireflex-Oberflächenbeschichtung mechanisch sehr stabil und abriebfest, wobei die Abriebfestigkeitsprüfung mittels Crockmeter-Test nach DIN EN 1096-2 auch nach 100 Zyklen nur geringe Schichtveränderungen zeigte. Nachteilig bei den solchermaßen hergestellten Antireflex-Oberflächenbeschichtungen ist jedoch, dass herstellungsbedingt Schichtinhomoginitäten auftreten können. Insbesondere im optischen Erscheinungsbild stellt sich eine Querstreifigkeit ein, die auf periodische Schichtdickenunterschiede im Bereich einiger Nanometer zurückzuführen ist. Derartige Streifigkeiten können störend sein. Die durch die Verwendung eines derartigen wässrigen Sols herstellbaren Antireflex-Oberflächenschichten ergeben darüber hinaus bei der Beschichtung prismierter Gläser nur unzureichende optische Resultate, wobei der erreichbare Transmissionsgrad lediglich bei etwa 93,6% liegt.

Somit erfüllt keine der genannten Antireflex-Oberflächenbeschichtungen die erwähnten Anforderungen an eine dauerhaft und für Abdeckgläser für Sonnenkollektoren oder sonstige optisch sensitive Elemente einsetzbare Beschichtung vollständig.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Glas, versehen mit einer porösen Antireflex-Oberflächenbeschichtung auf Basis von SiO_2-Partikeln, anzugeben, das einerseits im Hinblick auf einen hohen Transmissionsgrad von Licht im gesamten solaren Spektrum besonders gute optische Eigenschaften und andererseits eine besonders hohe mechanische Festigkeit, insbesondere eine besonders hohe mechanische Abriebfestigkeit, aufweist. Weiterhin sollen ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Glases sowie eine besonders günstige Verwendung des Glases angegeben werden.

Bezüglich des Glases wird diese Aufgabe erfindungsgemäß gelöst, indem die Antireflex-Oberflächenbeschichtung auf Basis von SiO_2-Partikeln zumindest zwei Partikelfraktionen umfasst, die sich in ihrer charakteristischen Partikelgröße voneinander unterscheiden.

Insbesondere sind dabei in der Oberflächenbeschichtung einerseits vergleichsweise große und andererseits vergleichsweise kleine Partikel vorhanden.

Die Erfindung geht dabei von der Überlegung aus, dass die Antireflex-Oberflächenbeschichtung angesichts der verschiedenartigen Anforderungen, nämlich einerseits der guten optischen Eigenschaften und andererseits der hohen Abriebfestigkeit, in ihrem strukturellen Aufbau besonders flexibel ausgebildet sein sollte. Dabei sollten strukturelle Komponenten oder Unterkomponenten der Oberflächenbeschichtung vorgesehen sein, von denen jede spezifisch auf die Erfüllung jeweils einer der genannten Anforderungen hin optimierbar ist. Wie sich überraschend herausstellte, ist ein geeigneter Parameter zur Differenzierung zwischen diesen unterschiedlichen, jeweils auf eine andere Anforderung hin optimierbaren Komponenten die Teilchengröße der SiO_2-Partikel.

Insbesondere weisen vergleichsweise kleine SiO_2-Partikel eine besonders hohe Oberflächenreaktivität auf. Die SiO_2-Partikel mit vergleichsweise geringer Teilchengröße neigen daher zur Aggregation oder Agglomeration, die insbesondere eine gleichmäßige Schichtdickenausbildung gerade auch im Hinblick auf eine mögliche Streifenbildung ermöglicht. Bevor diese Agglomeration stattfindet, können den vergleichsweise kleinen Partikeln vergleichsweise große Partikel zur Reaktion angeboten werden. Dadurch wird die Oberfläche der vergleichsweise großen SiO_2-Partikel derart modifiziert, dass auch diese zur Ausbildung von Schichten mit besonders homogener Schichtdicke neigen. Derartige vergleichsweise größer dimensionierte SiO_2-Partikel, die insbesondere in der Form gleichartiger, runder Kügelchen oder „Monosphers“ vorliegen können, tragen in besonderem Maße zur Gesamtstabilität des Systems bei, insbesondere zur Gerüststabilität und zum Anhaften der Oberflächenschicht am darunter liegenden Glas. Gerade durch die Kombination dieser vergleichsweise groß gehaltenen SiO_2-Partikel mit den vergleichsweise klein gehaltenen SiO_2-Partikeln ist eine Verschlechterung der opti-

schen Eigenschaften durch die Verwendung der vergleichsweise groß gehaltenen SiO_2-Partikel praktisch vermieden.

Die in der Art eines binären oder bimodalen Systems vorgesehenen zumindest zwei Partikelfraktionen mit unterschiedlicher charakteristischer Partikelgröße manifestieren sich beispielsweise in einer Teilchengrößenverteilung in den die Antireflex-Oberflächenbeschichtung bildenden SiO_2-Partikeln, die in zumindest zwei Größenbereichen besonders signifikante Beiträge aufweist. In diesem Sinne liegen somit zwei Partikelfraktionen mit unterschiedlicher charakteristischer Partikelgröße beispielsweise dann vor, wenn in zwei Partikelgrößenintervallen jeweils die Teilchengrößenverteilung erkennbar große Werte annimmt, das Flächenintegral unter der Teilchengrößenverteilung vergleichsweise groß ist und/oder relative Maxima in der Teilchengrößenverteilung auftreten. Die charakteristische Partikelgröße der jeweiligen Partikelfraktion kann dann beispielsweise durch den Maximalpunkt im jeweiligen Partikelgrößenintervall, durch den Mittelwert der Teilchengrößenverteilung im jeweiligen Partikelgrößenintervall oder auch durch den Mittelwert der Partikelgrößen im jeweiligen Partikelgrößenintervall definiert sein, wobei die Partikel jeder Partikelfraktion in ihrer Partikelgröße eine gewisse Verteilung oder Bandbreite um die jeweils charakteristische Partikelgröße herum einnehmen können.

Wie sich überraschend herausstellte, sind besonders hochwertige optische Eigenschaften und insbesondere eine sehr homogene Schichtdicke mit nahezu keiner Streifigkeit erreichbar, indem die Partikel der vergleichsweise kleinen SiO_2-Partikelfraktion Teilchengrößen von einigen nm aufweisen. Daher weist die Oberflächenbeschichtung vorteilhafterweise eine erste Partikelfraktion mit Partikelgrößen im Bereich von 4 nm bis 15 nm auf.

Als zweite Fraktion sind vorteilhafterweise SiO_2-Partikel einer mittleren Teilchengröße von etwa 20 bis 60 nm vorgesehen. Daher weist die Oberflächenbeschichtung in alternativer oder weiterer vorteilhafter Ausgestaltung eine zweite Partikelfraktion mit einer mittleren Partikelgröße von 20 bis 60nm auf, wobei die Standard-abweichung der Teilchengrößenverteilung dieser Partikelfraktion vorzugsweise höchstens 20% beträgt.

Entsprechend der funktionalen Zuordnung der Partikelfraktionen sind zweckmäßigerweise vergleichsweise viele klein dimensionierte SiO_2-Partikel mit vergleichsweise wenigen größer dimensionierten SiO_2-Partikeln kombiniert. In besonders günstiger Ausgestaltung weist die Oberflächenbeschichtung dabei ein Verhältnis der Anzahl der Partikel der ersten Fraktion zur Anzahl der Partikel der zweiten Fraktion von 3000:1 bis 100:1, vorzugsweise 1000:1 bis 250:1, auf.

In vorteilhafter Ausgestaltung ist das beschichtete Glas als sogenanntes vorgespanntes Sicherheitsglas ausgeführt. Ein Sicherheitsglas zeichnet sich dabei zusätzlich zu einer erhöhten Bruchfestigkeit dadurch aus, dass es im Falle eines Glasbruchs nicht in vergleichsweise große, scharfkantige Scherben, sondern vielmehr in eine große Vielzahl vergleichsweise kleiner, stumpfkantiger Bruchstücke zerfällt. Die Ausführung des Glases als derartiges Sicherheitsglas ist dabei durch eine sogenannte thermische Vorspannung erreichbar, wobei das Glas zunächst auf Temperaturen von mindestens 600°C erhitzt und anschließend, beispielsweise durch Anblasen mit Luft, thermisch abgeschreckt wird. Der eigentliche Vorspannprozess kann dabei mit herkömmlichen Vorspannverfahren durchgeführt werden. Dabei kann insbesondere die sogenannte vertikale Vorspanntechnik, die sogenannte horizontale Vorspanntechnik im Durchlaufverfahren oder die sogenannte horizontale Vorspanntechnik im Oszillationsverfahren zum Einsatz kommen. Zur Beheizung kann das Glas dabei in einem Ofenbereich einer Strahlungsbeheizung und/oder einer Konvektionsbeheizung ausgesetzt werden, wobei im Ofenbereich üblicherweise Temperaturen von etwa 700°C eingestellt werden. Zur Vorspannung verbleibt das Glas dabei im Ofenbereich üblicherweise solange, bis der Erweichungspunkt erreicht wird. Beispielsweise wird Glas einer Glasdicke von etwa 4mm üblicherweise für etwa 160 Sekunden auf mindestens 600°C erhitzt. Nach diesem thermischen Behandlungsschritt wird das Glas in einem angrenzenden Segment einer Vorspannanlage von beiden Seiten gleichmäßig mit Luft über regelmäßig angeordnete Luftdüsen angeblasen. Dabei wird das Glas auf Temperaturen bis etwa 40°C abgekühlt. Das erhitzte Glas kann dabei vor dem thermischen Abschrecken auch einem Formgebungsprozess unterzogen werden. Beispielsweise kann das erhitzte Glas vor dem Abschrecken gebogen werden, so dass gebogene Gläser, wie beispielsweise für Anwendungen als Kfz-Windschutzscheiben, erhältlich sind.

Ein Glas mit den genannten Eigenschaften ist in besonders günstiger Weise erhältlich durch Abscheiden eines spezifisch auf die einzustellenden Eigenschaften hin ausgelegten Hybridsols zweckmäßigerweise auf einem üblichen Kalk-Natron-Glas, beispielsweise jedoch auch auf einem Borosilikat-Glas. Das auf die Bereitstellung der porösen Antireflex-Oberflächenbeschichtung hin ausgerichtete Hybridsol umfasst dabei zweckmäßigerweise $[SiO_x(OH)_y]_n$-Partikel, wobei $0 < y < 4$ und $0 < x < 2$ ist, und wobei die Partikel eine erste Partikelfraktion mit einem ersten Partikelgrößenbereich und eine zweite Partikelfraktion mit einem zweiten Partikelgrößenbereich umfassen, und enthält weiterhin Wasser und 2 bis 97 Gew.-% Lösungsmittel, in einer bevorzugten Ausführungsform kann es 15 bis 30 Gew.-% Lösemittel, 40 bis 70 Gew.-% Stabilisator und 10 bis 35 Gew.-% Wasser enthalten. Das zur Herstellung der Antireflex-Oberflächenbeschichtung verwendete Hybridsol umfasst somit ein Gemisch großer und kleiner SiO_2-Partikel, aus denen sich bei der Abscheidung auf dem eigentlichen Glas die beiden aufgabenspezifisch zugeschnittenen Beschichtungsanteile ergeben.

Das Hybridsol ist dabei vorteilhafterweise erhältlich durch hydrolytische Polykondensation eines Tetraalkoxysilans in einem wässrigen, Lösemittel enthaltenden Medium, wobei ein Hydrolysegemisch mit Siliziumoxid-Hydroxid-Partikeln der Teilchengröße 4-15 nm erhalten wird, und Zugabe eines monodispersen Siliziumoxid-Hydroxid-Sols mit einer mittleren Teilchengröße von 20–60 nm und einer Standardabweichung von höchstens 20 %, zu einem Zeitpunkt von mindestens 5 Minuten nach Zugabe des Tetraalkoxysilans in das wässrige, Lösemittel enthaltende Medium.

Das Hybridsol ist somit im Wesentlichen durch eine geeignete Kombination zweier unterschiedlicher Sole bereitstellbar, wobei jedoch eine einfache Mischung dieser Sol-Komponenten zur Erzielung des Kombinationseffekts nicht ausreichend ist. Insbesondere ist der vorgesehene Effekt der gegenseitigen Beeinflussung der Partikelfraktionen in besonderem Maße abhängig davon, dass ein geeigneter Zeitpunkt für das Zusammenbringen der vergleichsweise großen SiO_2-Partikel mit den vergleichsweise kleinen, reaktiven SiO_2-Partikeln gewählt wird.

Zur Einstellung besonders bedarfsangepasster und günstiger Eigenschaften ist die Teilchengröße der ersten Fraktion von Partikeln des Hybridsols vorteilhafterweise im

Bereich von 4 nm bis 15 nm gewählt. Vorteilhafterweise beträgt die zweite Teilchengröße im Mittel 20 bis 60nm bei einer Standardabweichung von 20 %. Das Gewichtsverhältnis der kleinen Partikelfraktion zur großen Partikelfraktion beträgt im Hybridsol vorteilhafterweise 25:1 bis 1:5, bevorzugt 10:1 bis 2:1, besonders bevorzugt 3:1 bis 2:1. Die Konzentration der SiO_2-Partikel im Hybridsol liegt zweckmäßigerweise zwischen 0,3 und 4 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 2 Gew.-%.

Als Lösungsmittel können bei der Bereitstellung des Hybridsols niedere aliphatische Alkohole, wie beispielsweise Ethanol oder i-Propanol, aber auch Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether oder Dibutylether, Tetrahydrofuran, Amide, Ester, insbesondere Essigsäureethylester, Dimethylformamid, Amine, insbesondere Triethylamin und deren Gemische, zum Einsatz kommen.

In bevorzugten Ausführungsformen werden Alkohole als Lösungsmittel eingesetzt, insbesondere Ethanol, Methanol, i-Propanol, n-Propanol. Die Menge des eingesetzten Lösungsmittels richtet sich nach Menge der als Ausgangsmaterial eingesetzten Silizium-Verbindungen. Die Konzentration des Lösungsmittels im Hybridsol liegt zwischen 2 und 97 Gew.-%, bevorzugt bei 15 bis 30 Gew.-%. Als Stabilisatoren können im Hybridsol Glycolether oder Ether anderer Alkohole mit zwei oder mehr Hydroxygruppen in einer Konzentration von 10 bis 95, bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%, zum Einsatz kommen. Vorzugsweise ist dabei 1,2-Propylenglycol-monomethylether eingesetzt.

Die auf das Verfahren gerichtete Aufgabe zur Herstellung des Glases wird gelöst, indem ein übliches Kalk-Natron-Glas mit einer das Hybridsol umfassenden Beschichtungslösung beschichtet und anschließend einem Trocknungsschritt unterzogen wird. Die Trocknung findet vorzugsweise unter relativ konstanten klimatischen Bedingungen statt und wird vorzugsweise in Luftatmosphäre bei einer Temperatur von etwa 20°C bis 25°C, vorteilhafterweise bei etwa 22°C, und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 55% bis 65%, vorteilhafterweise von 60%, vorgenommen.

Wie sich nach umfangreichen Versuchen überraschend herausstellte, ist nämlich bei Verwendung des genannten Hybridsols als Basismaterial für die Beschichtung des Gla-

ses und bei Einhaltung der genannten Parameter während des Trocknungsschritts im Glas eine Antireflex-Oberflächenbeschichtung erzeugbar, die einerseits die erwünschten zumindest zwei Partikelfraktionen aufweist. Andererseits zeigt die so hergestellte Beschichtung zusätzlich zu den guten optischen und den guten mechanischen Eigenschaften auch eine besondere strukturelle Beständigkeit und eine besonders hohe Anbindung an das Glassubstrat auch ohne weitere Nachbehandlung, wie sie beispielsweise für eine an die eigentliche Beschichtung anschließende thermische Vorspannung des Glases erforderlich sein kann.

Die Verwendung des genannten Hybridsols als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Antireflex-Oberflächenbeschichtung gewährleistet dabei, dass die Oberflächenbeschichtung die aufgabenspezifisch und bedarfsgerecht ausgestaltete Partikelgrößenverteilung mit vorzugsweise zumindest zwei Bereichen aufweist. Wie sich nach umfangreichen Suchen überraschend herausgestellt hat, führt aber gerade der nachfolgende Trocknungsschritt unter Einhaltung der genannten Parameter dazu, dass die Oberflächenbeschichtung eine besonders hohe mechanische Stabilität und eine besonders belastbare Anbindung an das Glas-Substrat aufweist, auch ohne dass hierzu thermische Nachbehandlungsmaßnahmen erforderlich wären. Im Gegensatz zur bisherigen Auffassung, dass bei der Anbringung einer Antireflex-Beschichtung auf Basis von SiO_2-Partikeln auf einem Glas-Substrat zur Vernetzung des Kieselsäurenetzwerks und zur besseren Anbindung an das Substrat eine thermische Behandlung oder Temperaturbeaufschlagung zum Zweck der thermischen Verfestigung unbedingt erforderlich ist, ist diese somit nunmehr auch ohne einen weiteren thermischen Behandlungsschritt erreichbar.

Dies kann insbesondere bei der Ausführung eines derartigen beschichteten Glases als Sicherheitsglas durch thermisches Vorspannen genutzt werden. Insbesondere da nämlich zur ausreichenden Verfestigung der Oberflächenbeschichtung nunmehr kein nachfolgender thermischer Behandlungsschritt mehr erforderlich ist, kann die thermische Vorspannung des Glases zur Herstellung des Sicherheitsglases vorteilhafterweise bereits vor der Beschichtung mit der Antireflex-Oberflächenbeschichtung vorgenommen werden. Dadurch ist insbesondere auch die Verwendung sogenannter horizontaler Vorspannverfahren nach dem Durchlaufprinzip, beispielsweise bei der Herstellung von

vorgespanntem Floatglas, ohne Weiteres möglich. Die bei einer derartigen Behandlung eines bereits beschichteten Glases üblicherweise auftretenden Rollenabdrücke in der Beschichtung sind somit bei einer Nachschaltung des Beschichtungsprozesses nach den thermischen Vorspannprozess sicher vermieden.

Aufgrund der besonders hochwertigen optischen Eigenschaften eignet sich das Glas in besonderem Maße für eine Verwendung zur Abdeckung eines Sonnenkollektors oder einer photovoltaischen Zelle.

Ganz besonders vorteilhaft ist aber auch ein Einsatz des Glases in einem Fensterelement eines Gewächshauses. Gerade in einem Gewächshaus ist nämlich die Transparenz des Eindeckfensters insgesamt, also dessen erreichbare Lichtdurchlässigkeit, von besonderer Bedeutung. Die Produktivität bei einer Pflanzenzüchtung in einem Gewächshaus hängt nämlich in entscheidendem Maße von einer ausreichenden Bereitstellung von Tageslicht ab, so dass üblicherweise eine hohe Lichtdurchlässigkeit in diesem Fall besonders gewünscht ist. Um dies in besonderem Maße zu begünstigen, ist ein Eindeckfenster eines Gewächshauses mit einer Fenstergrundplatte versehen, die in besonders vorteilhafter Weiterbildung für eine besonders hohe Transparenz oder Lichtdurchlässigkeit ausgestaltet. Dazu weist die als Glasplatte ausgeführte Fenstergrundplatte vorteilhafterweise eine Antireflex-Oberflächenbeschichtung der genannten Art auf.

Für eine besonders günstige Lichttransmission in diesem Anwendungsfall weist die Glasplatte zweckmäßigerweise eine Antireflex-Oberflächenbeschichtung mit einer Brechzahl von etwa 1,25 bis 1,40, vorteilhafterweise von 1,25 bis 1,38, auf.

Wie sich überraschenderweise zudem herausgestellt hat, führt die Beschichtung eines Glases mit einer Beschichtung der genannten Art zu hydrophilen Eigenschaften des Glases auf der beschichteten Seite. Infolge dessen tritt bei einem derartig beschichteten Glas bei sich niederschlagender Feuchtigkeit statt einer Tropfenbildung vermehrt eine Benetzung der Glasoberfläche auf. Gerade für eine Anwendung in einem Gewächshaus ist dies besonders günstig, da bei auftretender Tropfenbildung an Dachfenstern eine unerwünschte Befeuchtung darunter liegender Pflanzen auftreten könnte.

Durch die Verwendung des Glases in einem Eindeckfenster als Dachfenster in einem Gewächshaus ist somit bei sich niederschlagender Feuchtigkeit eine großflächige Benetzung der Fensterfläche erreichbar, so dass die sich niederschlagende Feuchtigkeit an der Fensterfläche entlang geführt und anschließend kontrolliert abgeführt werden kann. Damit wird zudem vermieden, dass die Lichttransmission infolge der Tropfenbildung durch Lichtstreuung beeinträchtigt wird. Um dies in besonders günstiger Weise auszunutzen, ist die Antireflex-Oberflächenbeschichtung in besonders vorteilhafter Ausgestaltung auf der als Innenseite des Gewächshauses vorgesehenen Seite der Glasplatte aufgebracht. Die SiO_2-Beschichtung weist somit vorzugsweise in den Innenraum des Gewächshauses, so dass sich dort niederschlagende Feuchtigkeit besonders zuverlässig und kontrolliert abführen lässt. Darüber hinaus kann die Glasplatte des Eindeckfensters selbstverständlich auch beidseitig mit einer derartigen SiO_2-Beschichtung versehen sein, so dass der insgesamt erreichbare Transmissionsgrad besonders hoch ist.

Vorzugsweise ist das Eindeckfenster in einem Gewächshaus eingesetzt, wobei das Gewächshaus mit einer Anzahl von Dach- oder Seitenwände bildenden Fensterelementen ausgestattet ist, von denen zumindest eines als derartiges Eindeckfenster ausgestaltet ist.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, dass durch die zumindest zwei vorherrschenden Teilchengrößen in der Antireflex-Oberflächenbeschichtung in der Art eines binären Systems oder einer bimodalen Partikelgrößenverteilung eine besondere Flexibilität bei der gezielten Optimierung auf die divergierende Vorgaben hin erreichbar ist. Durch geeignete Wahl der Teilchengrößen kann die Antireflex-Oberflächenbeschichtung insbesondere derart eingestellt werden, dass sowohl besonders hochwertige optische als auch besonders günstige mechanische Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf hohe Abriebfestigkeit, vorliegen. Das beschichtete Glas wird vorteilhafterweise für die Abdeckung von solaren Energiesystemen, insbesondere Sonnenkollektoren, für Kraftfahrzeugscheiben,für Fenster- oder Bauverglasungen oder insbesondere auch in der Eindeckung von Gewächshäusern verwendet. Insbesondere ist dabei eine Abriebfestigkeit nach DIN EN 1096-2 erreichbar, bei der mit einem Prüfgewicht von 400g auch nach 100 Hüben keinerlei Beschädigungen der

Beschichtung festgestellt werden können. Die Antireflex-Oberflächenbeschichtung weist zudem ein besonders homogenes Erscheinungsbild auf, ohne dass sich eine erkennbare Streifenstruktur bildet. Die Antireflex-Oberflächenbeschichtung ist zudem unter Beibehaltung ihrer besonders guten optischen Eigenschaften auch für prismiertes oder anderweitig strukturiertes Glas anwendbar.

Ausführungsbeispiel:

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand einer Zeichnung näher erläutert. Darin zeigen:

Fig. 1 schematisch ein Glas mit einer Antireflex-Oberflächenbeschichtung,
Fig. 2 in Draufsicht die beschichtete Oberfläche des Glases nach Fig. 1,
Fig. 3 in einem Diagramm die Teilchengrößenverteilung der Oberflächenbeschichtung des Glases nach Fig. 1, und
Fig.4 schematisch ein Gewächshaus mit einer Anzahl von Fensterelementen.

Gleiche Teile sind in allen Figuren mit denselben Bezugszeichen versehen.

Das Glas 1 gemäß Fig. 1 ist zum Einsatz als Abdeckglas für einen Sonnenkollektor, ein Photovoltaikmodul oder als Eindeckfenster eines Gewächshauses vorgesehen. Um dabei einen besonders hohen Wirkungsgrad des Sonnenkollektors oder Photovoltaikmoduls bzw. einen besonders günstigen Betrieb des Gewächshauses zu ermöglichen, ist das Glas 1 für eine breitbandig besonders hohe Lichttransmission ausgelegt, wobei eine vergleichsweise hohe Transmission für im Wesentlichen sämtliche Wellenlängen des solaren Spektrums angestrebt ist. Um dies zu ermöglichen, weist das Glas 1 – zweckmäßigerweise beidseitig - eine poröse Antireflex-Oberflächenbeschichtung 2 auf Basis von SiO_2-Partikeln auf, die auf ein Glassubstrat 4 aufgebracht sind. Der hohe Transmissionsgrad ist dabei dadurch erreicht, dass der Brechungsindex der Antireflex-Oberflächenbeschichtung 2 möglichst nahe bei der Wurzel des Brechungsindex von Glas, also möglichst nahe bei n = 1,22 gewählt ist. Des Weiteren ist die Antireflex-Oberflächenbeschichtung 2 derart ausgebildet, dass sie

für einen Alltagseinsatz besonders gut geeignet ist und dazu eine besonders hohe Abriebfestigkeit aufweist.

Diese beiden Kriterien und zudem noch ein optisch homogenes Erscheinungsbild der Antireflex-Oberflächenbeschichtung 2 sind im Ausführungsbeispiel durch eine spezifische Ausgestaltung der Antireflex-Oberflächenbeschichtung 2 hinsichtlich der diese bildenden SiO_2-Partikel gewährleistet. Die Antireflex-Oberflächenbeschichtung 2 umfasst nämlich in der Art zweier Subsysteme eine Kombination aus einer ersten Fraktion von SiO_2-Partikeln mit einer zweiten Fraktion von SiO_2-Partikeln, wobei sich beide Fraktionen hinsichtlich ihrer Teilchengröße voneinander unterscheiden. Die erste Fraktion umfasst dabei SiO_2-Partikel mit einer Teilchengröße im Bereich von etwa 4 bis 15 nm, wohingegen die zweite Fraktion SiO_2-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 35 nm mit einer Standardabweichung von höchstens 20 % aufweist. Diese Fraktionen sind in der Aufsicht in Fig. 2 zu erkennen. Wie in Fig. 2, nämlich einer REM-Aufnahme des Glases 1, erkennbar ist, besitzt die Antireflex-Oberflächenbeschichtung 2 im Wesentlichen folgende Strukturen:

In der Art einer ersten Fraktion liegt ein supramolekulares Netzwerk 6 aus kleinen SiO_2-Partikeln mit einer mittleren Teilchengröße von 4 nm bis 15 nm vor. Eingebettet in dieses supramolekulare Netzwerk 6 sind in der Art einer zweiten Fraktion kugelförmige SiO_2-Partikel 8 mit einer mittleren Teilchengröße von 20 nm bis 60 nm. Aus einer Kombination dieser beiden Fraktionen resultiert eine hohe Abriebfestigkeit bei gleichzeitig besonders ästhetischem Erscheinungsbild der Schicht.

Dementsprechend weist die Antireflex-Oberflächenbeschichtung 2 im vorliegenden Ausführungsbeispiel eine Teilchengrößenverteilung auf, wie sie schematisch im Diagramm in Fig. 3 dargestellt ist. Die Teilchengrößenverteilung weist einen ersten Partikelgrößenbereich 10 zwischen etwa 4 nm und etwa 15 nm auf, der mit einer vergleichsweise hohen Teilchenanzahl besetzt ist. Dieser Partikelgrößenbereich 10, dem als erste charakteristische Partikelgröße beispielsweise der Mittelwert des besetzten Intervalls, also ein Wert von etwa 10 nm, zugeordnet werden kann, ist dabei durch Partikel der ersten Partikelfraktion definiert.

Zusätzlich weist die Teilchengrößenverteilung nach Fig. 3 einen zweiten Partikelgrößenbereich 12 auf, der ebenfalls mit einer signifikanten Teilchenzahl besetzt ist, und in dem die Teilchengrößenverteilung im Ausführungsbeispiel annähernd durch eine Gauß´sche Verteilung mit einer Standardabweichung von etwa 15% beschrieben werden kann. Dem Partikelgrößenbereich 12 kann als zweite charakteristische Partikelgröße beispielsweise das Maximum der Gauß´schen Verteilung, also ein Wert von etwa 35 nm, zugeordnet werden.

Durch die Partikelgrößenbereiche 10, 12 kommt die gezielte Kombination der beiden Fraktionen an SiO2-Partikeln besonders zur Geltung. Anhand der logarithmischen Darstellung des Diagramms in Fig. 3 ist zudem erkennbar, dass die Anzahl der der ersten Partikelfraktion zuzurechnenden Partikel bei weitem über die Anzahl der der zweiten Partikelfraktion zuzurechnenden Partikel dominiert. Im Ausführungsbeispiel ist das Verhältnis der Anzahl der Partikel der ersten Partikelfraktion zur Anzahl der Partikel der zweiten Partikelfraktion etwa 500.

Zur Herstellung des Glases 1 wird das Glassubstrat 4 zunächst mit einem spezifisch auf die Bereitstellung der zumindest zweikomponentigen Oberflächenbeschichtung 2 ausgerichteten Hybridsol beschichtet. Das Hybridsol wird seinerseits nach der folgenden Vorgehensweise hergestellt.

Zunächst wird ein Tetraalkoxysilan in ein wässriges, Lösemittel enthaltendes Medium gegeben, wobei die hydrolytische Polykondensation einsetzt. Das Verfahren wird im wesentlichen gemäß DE 196 42 419 und unter Durchmischung durchgeführt. Diesem Gemisch kann gegebenenfalls auch ein basischer Katalysator für die hydrolytische Polykondensation, welcher die Reaktionszeiten verkürzt, zugegeben werden. Bevorzugt wird Ammoniak eingesetzt.

Die im Hydrolysegemisch enthaltenen Lösemittel können aus den bereits vorab erwähnten Lösemitteln ausgewählt sein. Bevorzugt werden Ethanol, Methanol, i-Propanol, n-Propanol und ganz besonders bevorzugt Ethanol eingesetzt.

Die Hydrolyse erfolgt bei Temperaturen von 5 bis 90°C, bevorzugt 10 bis 30°C.

Hierbei bilden sich aus dem eingesetzten Tetraalkoxysilan die kleinen Siliziumoxid-Hydroxid-Partikel mit einer Teilchengröße von 4 – 15 nm.

Das Hydrolysegemisch wird nach der Zugabe des Tetraalkoxysilans über einen Zeitraum von mindestens 5 Minuten intensiv vermischt, beispielsweise durch Rühren.

Danach wird ein Sol aus monodispersen Siliziumoxid-Hydroxid-Partikeln mit einer mittleren Teilchengröße von 20 bis 60 nm und einer Standardabweichung von höchstens 20 % zu dem oben beschriebenen Hydrolysegemisch gegeben.
Die Zeit bis zum Zusatz des Siliziumoxid-Hydroxid-Sols aus monodispersen Partikeln zum Hydrolysegemisch ist abhängig von der Verwendung von Kondensationskatalysatoren für die hydrolytische Kondensation der Siliziumverbindungen.
Frühestens 5 Minuten nach Zugabe des Tetraalkoxysilans in das wässrige, Lösemittel enthaltende Hydrolysegemisch erfolgt die Zugabe des monodispersen Siliziumoxid-Hydroxid-Sols in dieses Gemisch. Der Zeitpunkt dieser Zugabe kann auf bis zu 48 Stunden nach der Zugabe des Tetraalkoxysilans in das Hydrolysegemisch verzögert werden. Vorzugsweise liegt dieser Zeitpunkt 5 Minuten bis 24 Stunden nach dem Beginn der Bildung von Siliziumoxid-Hydroxid-Partikeln mit einer Teilchengröße von 4 –15 nm. Besonders bevorzugt ist ein Zeitrahmen von 20 bis 180 Minuten nach dem Start der Reaktion.

Wird der Zugabezeitpunkt auf mehr als 48 Stunden nach dem Start der Reaktion ausgedehnt, lassen sich gegenüber einer Zugabe innerhalb von 48 Stunden keine Unterschiede in den Eigenschaften des Hybrid-Sols mehr feststellen.

Der Zeitpunkt der Zugabe des Siliziumoxid-Hydroxid-Sols aus monodispersen Partikeln zum Hydrolysegemisch bestimmt die Eigenschaften des erfindungs-gemäßen Hybrid-Sols maßgeblich. Auf diese Weise wird eine statistische Verteilung der monodispersen Partikel in den kleinen Siliziumoxid-Hydroxid-Partikeln erreicht und eine Anhäufung der monodispersen Partikel im Sinne einer „Inselbildung“ vermieden, was zu einer schlechten Abriebstabilität führen würde.

Das monodisperse Siliziumoxid-Hydroxid-Sol wird dem Hydrolysegemisch vorzugsweise in einer Portion zugesetzt.

In einer besonderen Ausführungsform erfolgt die Herstellung des Siliziumoxid-Hydroxid-Sols aus monodispersen Partikeln nach dem in US 4 775 520 beschriebenen Verfahren. Hierzu wird das Tetraalkoxysilan in ein wässrig-alkoholisch-ammoniakalisches Hydrolysegemisch gebracht und intensiv durchmischt, wobei primäre Siliziumoxid-Hydroxid-Partikel erzeugt werden. Als geeignete Tetraalkoxysilane können alle problemlos hydrolysierbaren Kieselsäureorthoester aliphatischer Alkohole eingesetzt werden. In erster Linie kommen hierbei die Ester aliphatischer Alkohole mit 1-5 C-Atomen in Betracht, wie etwa von Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol sowie der isomeren Butanole und Pentanole. Diese können einzeln, aber auch im Gemisch eingesetzt werden. Bevorzugt sind die Kieselsäureorthoester der C_1-C_3-Alkohole, insbesondere Tetraethoxysilan. Als Alkoholkomponente sind aliphatische C_1-C_5-Alkohole, bevorzugt C_1-C_3-Alkohole wie Methanol, Ethanol und n- oder i-Propanol geeignet. Diese können einzeln, aber auch im Gemisch miteinander vorliegen. Die Zugabe des Tetraalkoxysilans zum Gemisch erfolgt vorzugsweise in einer Portion, wobei der Reaktand in reiner Form oder auch in Lösung in einem der genannten Alkohole vorliegen kann. Zur Erzeugung der primären Siliziumoxid-Hydroxid-Partikel kann eine Konzentration von Tetraalkoxysilan im Reaktionsgemisch zwischen etwa 0,01 bis etwa 1 mol/l gewählt werden. Nach dem Zusammenbringen der Reaktanden setzt die Reaktion sofort oder nach wenigen Minuten ein, was sich durch eine alsbaldige Opaleszenz des Reaktionsgemisches durch die entstehenden Teilchen zeigt.

Das Hydrolysegemisch, welches primäre Siliziumoxid-Hydroxid-Partikel enthält, wird anschließend kontinuierlich mit weiterem Tetraalkoxysilan in der Art versetzt, dass im wesentlichen keine neuen Siliziumoxid-Hydroxid-Partikel entstehen. Vielmehr wachsen die bereits vorhandenen primären Siliziumoxid-Hydroxid-Partikel zu größeren, monodispersen Teilchen.

Je nach Wahl der Reaktanden sowie ihrer Konzentration im Reaktionsgemisch lassen sich Partikel mit einer mittleren Teilchengröße zwischen 20 nm und 60 nm und mit einer Standardabweichung von höchstens 20 % erhalten.

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Reaktion zur Erzeugung dieser Partikel bei höherer Temperatur durchzuführen. Günstig sind hierbei Temperaturen zwischen 35°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 40°C und 70°C. Es zeigte sich, daß bei erhöhter Temperatur die Teilchengrößenstreuung abnimmt, allerdings auch die mittlere Teilchengröße. Bei niedrigeren Temperaturen, d.h. um Raumtemperatur, erhält man bei sonst gleichen Bedingungen größere Teilchen mit größerer Größenstreuung.

Eine noch weitere Erhöhung der Stabilität des monodispersen Siliziumoxid-Hydroxid-Sols kann es erforderlich machen, Alkohol und/oder Ammoniak aus dem Sol zu entfernen. Dies geschieht nach den bekannten Methoden gemäß dem Stand der Technik, beispielsweise durch Temperaturerhöhung zur Entfernung des flüchtigen Ammoniaks.

Als monodispers werden hier Partikel bezeichnet, welche eine Standard-abweichung von höchstens 20 %, insbesondere von höchstens 15 % und besonders bevorzugt von höchstens 12 % aufweisen und welche im wesentlichen als diskrete Partikel vorliegen.

Unter intensiver Durchmischung, beispielsweise durch Rühren, wird das Siliziumoxid-Hydroxid-Sol aus monodispersen Partikeln dem Hydrolysegemisch zugesetzt. Bei Temperaturen von 10 bis 40°C wird diese Durchmischung über einen Zeitraum von 1 Minute bis 48 Stunden, bevorzugt 10 min bis 5 Stunden, fortgeführt.

In der darauf folgenden Stufe des Verfahrens zur Herstellung des Hybrid-Sols kann dem Hybrid-Sol ein Stabilisator zugesetzt werden. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Glycolether oder Ether anderer Alkohole eingesetzt. Bevorzugt wird 1,2-Propylenglycol-1-monomethylether verwendet. Anschließend wird das stabilisierte Solgemisch über einen Zeitraum von 1 min bis 24 Stunden, bevor-zugt 5 min bis 1 Stunde, intensiv vermischt.

Falls erforderlich, kann das entstandene Hybrid-Sol anschließend filtriert werden. In diesem Falle erhält man nach Filtration durch ein übliches Filter, vorzugsweise mit 1-5µm Porenweite, das gewünschte Sol, welches der weiteren Verwendung zugeführt werden kann.

Insbesondere kann die Herstellung des Hybridsols nach folgenden Beispielen erfolgen:

Beispiel 1

29,4 g einer wässrigen, 0.08 n Ammoniumhydroxidlösung werden mit 380 g Ethanol vollständig vermischt und dazu unter weiterem Rühren 50,7 g Tetramethoxysilan gegeben. Nach einer Rührzeit von 150 Minuten werden 400 g 5%iges monodisperses Siliziumoxid-Hydroxid-Sol, welches Siliziumoxid-Hydroxid-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße von 25 nm enthält, zugegeben und 60 Minuten weitergerührt, bis noch 970 g 1,2-Propylenglycol-monomethylether dem Ansatz hinzugefügt werden. Das so hergestellte Hybrid-Sol wird abschließend durch einen Glasfaser-Vorfilter filtriert.

Beispiel 2

25,4 g Polyethylenglykol mit einer mittleren Molekularmasse von 200 g/mol werden in einer Mischung aus 29,4 g 0.08 n wässrigem Ammoniumhydroxid und 357 g Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wird unter Rühren 50,8 g Tetramethoxysilan gegeben. Nach einer Rührzeit von 125 Minuten werden 400 g 5%iges monodisperses Siliziumoxid-Hydroxid-Sol, welches Siliziumoxid-Hydroxid-Partikel mit einer mittleren Teilchengröße von 25 nm enthält, zugegeben und 30 Minuten weitergerührt, bis noch 1300 g 1,2-Propylenglycol-monomethylether dem Ansatz hinzugefügt werden. Das so hergestellte Hybrid-Sol wird abschließend durch einen Glasfaser-Vorfilter filtriert.

Das solchermaßen erhaltene Hybridsol wird zur Herstellung des Glases 1 auf das Glassubstrat 4 aufgebracht. Dazu kann das Hybridsol in einer Beschichtungslösung vorgehalten sein, in die das Glassubstrat 4 eingetaucht wird. Anstelle einer derartigen, auch als Dipcoating bezeichneten Tauchbeschichtung kann aber auch ein Sprühverfahren oder ein Rotationsbeschichtungsverfahren, auch als Spincoating bezeichnet, verwendet werden.

Beispielsweise kann als Glassubstrat 4 eine zuvor mit entmineralisiertem Wasser gereinigte und anschließend getrocknete Glasscheibe mit den Abmessungen von etwa 1

Meter mal 1 Meter und einer Dicke von 4 mm in die Beschichtungslösung eingetaucht werden. Diese wird mit einer konstanten Ziehgeschwindigkeit von 5,5 mm/s aus der Beschichtungslösung herausgezogen. Das solchermaßen beschichtete Glassubstrat 4 wird anschließend einem Trocknungsschritt in Luftatmosphäre unterzogen. Dazu wird das beschichtete Glassubstrat 4 bei einer Temperatur von etwa 22°C und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 60% getrocknet. Diese Trocknung kann entweder durch einfaches Stehenlassen und Ablüften oder auch durch Abblasen mit Luft vorgenommen werden. Wie sich herausgestellt hat, entsteht bereits bei diesem Trocknungsschritt eine abriebfeste Oberflächenbeschichtung 2 mit sehr guten optischen Eigenschaften und besonderer mechanischer Stabilität, die in Aufsicht in etwa das in Figur 2 gezeigte Muster, also insbesondere eine Kombination zweier Partikelfraktionen mit deutlich voneinander unterscheidbarer mittlerer Teilchengröße, aufweist. Insbesondere ist keine weitere thermische Behandlung des solchermaßen erhaltenen beschichteten Glases 1 erforderlich, etwa um eine ausreichende mechanische Festigkeit oder Abriebbeständigkeit zu erhalten.

Das Glas 1 ist als vorgespanntes Sicherheitsglas ausgeführt. Wegen der besonders günstigen Eigenschaften der Oberflächenbeschichtung 2, die nämlich gerade keine nachfolgende weitere thermische Behandlung nach der eigentlichen Beschichtung erfordert, wird die thermische Vorspannung bereits am unbeschichteten Glassubstrat 4 vorgenommen. Die Vorspannung könnte jedoch auch nach der Beschichtung erfolgen.

Zur Vorspannung wird ein herkömmliches Vorspannverfahren eingesetzt, wobei vertikale Vorspanntechnik, horizontale Vorspanntechnik im Durchlaufverfahren oder auch horizontale Vorspanntechnik im Oszillationsverfahren zum Einsatz kommen kann. In jedem Fall wird das Glassubstrat 4 in einem Ofenbereich auf eine Temperatur von 700°C erhitzt, wobei Strahlungsheizung und/oder Konvektionsheizung genutzt werden kann. Das Glassubstrat 4 verbleibt dabei ausreichend lange im Ofenbereich, bis der Erreichungspunkt erreicht wird. Bei einer Glasdicke von 4 mm wird das Glassubstrat 4 beispielsweise für etwa 160 Sekunden auf mindestens 600°C erhitzt. Anschließend wird das erhitzte Glassubstrat 4 abgeschreckt, wobei das Glassubstrat 4 beispielsweise von beiden Seiten gleichmäßig mit Luft über regelmäßig angeordnete Luftdüsen abgeblasen wird. Dabei wird das Glassubstrat 4 auf Temperaturen bis 40°C abgekühlt.

Während dieser thermischen Vorbehandlung zur Erzielung einer Vorspannung kann das Glassubstrat 4 auch einen Formgebungsprozess unterzogen, beispielsweise gebogen, werden. Bei nicht bereits beschichtetem Glas 1 wird nach Abschluss des Vorspannverfahrens das Glassubstrat 4 dann in der beschriebenen Weise mit der Oberflächenschicht 2 beaufschlagt.

Das solchermaßen hergestellte, thermisch vorgespannte und beschichtete Glas 1 eignet sich in besonderem Maße einerseits zum Einsatz als Abdeckung für einen Sonnenkollektor, ein Photovoltaikmodul oder andere optisch sensitive Elemente, andererseits aber auch zum Einsatz in einem Eindeckfenster eines Gewächshauses 20, wie dies schematisch in Fig. 4 dargestellt ist. Das Gewächshaus 20 nach Fig. 4 umfasst eine Anzahl von Dach- oder Seitenwände bildenden Fensterelementen 22, die in ihrer Gesamtheit die Außenwand des Gewächshauses 20 bilden, und die je nach Einsatzzweck feststehend oder klappbar ausgebildet sein können. Die Fensterelemente 22 sind zur mechanischen Stabilisierung von einem Gerüstrahmen 24 gehalten; alternativ können die Fensterelemente 22 aber auch in der Art einer selbsttragenden Ausführung unter Verzicht auf einen eigenständigen Rohrrahmen ausgeführt sein.

Hinsichtlich der die Hüll- oder Außenfläche des Gewächshauses 20 bildenden Fensterelemente 22 können, ebenso wie bei einem entsprechenden Einsatz an anderen Gebäuden oder in technischen Geräten wie beispielsweise Sonnenkollektoren, unterschiedliche Anforderungen an die Transparenz der jeweiligen Bauteile auftreten. Beispielsweise kann je nach Tages- und Jahreszeit eine Variation dieser Anforderungen auftreten. Im Übrigen wird gerade von Eindeckmaterialien für Gewächshäuser und Solarkollektoren meist eine möglichst hohe Transparenz erwartet. Daher sind die Fensterelemente 22 für eine insgesamt besonders hohe Transparenz ausgelegt, die eine besonders hohe Tageslichtausbeute im Inneren des Gewächshauses 20 und somit einen besonders geringen produkt-spezifischen Energiebedarf bei der Pflanzenkultivierung ermöglicht.

Dazu ist das oder jedes Fensterelement 22 mit einer Glasplatte als Fenstergrundplatte versehen, die als antireflex-beschichtetes Glas 1 ausgeführt ist. Die Fenstergrundplatte ist dabei jeweils als thermisch gehärtetes Sicherheitsglas ausgeführt. Die SiO_2-Be-

schichtungen weisen dabei zur Einstellung einer besonders hohen Transparenz eine Brechzahl von etwa 1,25 auf.

Bezugszeichenliste

1	Glas
2	Antireflex-Oberflächenbeschichtung
4	Glassubstrat
6	Netzwerk
8	Partikel
10, 12	Partikelgrößenbereich
20	Gewächshaus
22	Fensterelement
24	Gerüstrahmen

Ansprüche

1. Glas (1), versehen mit einer porösen Antireflex-Oberflächenbeschichtung (2) auf Basis von SiO_2-Partikeln, die zumindest zwei Partikelfraktionen umfasst, die sich in ihrer charakteristischen Partikelgröße voneinander unterscheiden.

2. Glas (1) nach Anspruch 1, dessen Oberflächenbeschichtung (2) eine erste Partikelfraktion mit einer Partikelgröße von 4 bis 15 nm aufweist.

3. Glas (1) nach Anspruch 1 oder 2, dessen Oberflächenbeschichtung (2) eine zweite Partikelfraktion mit einer mittleren Partikelgröße von 20 bis 60 nm und einer Standardabweichung von höchstens 20 % aufweist.

4. Glas (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dessen Oberflächenbeschichtung (2) ein Verhältnis der Anzahl der Partikel der ersten Partikelfraktion zur Anzahl der Partikel der zweiten Partikelfraktion von 3000:1 bis 100:1, vorzugsweise 1000:1 bis 250:1, aufweist.

5. Glas (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das als vorgespanntes Sicherheitsglas ausgeführt ist.

6. Glas (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, erhältlich durch Abscheiden eines Hybridsols, umfassend 0,3 bis 4 Gew.-% $[SiO_x(OH)_y]_n$-Partikel, wobei $0<y<4$ und $0<x<2$ ist, und wobei die Partikel eine erste Partikelfraktion mit einer ersten charakteristischen Partikelgröße und eine zweite Partikelfraktion mit einer zweiten charakteristischen Partikelgröße umfassen, und umfassend 2 bis 50 Gew.-% Wasser sowie 2 bis 97 Gew.-% Lösemittel, auf einem üblichen Kalk-Natron-Glas.

7. Glas (1) nach Anspruch 6, bei dem das Hybridsol erhältlich ist durch hydrolytische Polykondensation eines Tetraalkoxysilans in einem wässrigen, Lösemittel enthaltenden Medium, wobei ein Hydrolysegemisch mit Siliziumoxid-Hydroxid-

Partikeln der Teilchengröße 4-15 nm erhalten wird, und Zugabe eines monodispersen Siliziumoxid-Hydroxid-Sols mit einer mittleren Teilchengröße von 20–60 nm und einer Standardabweichung von höchstens 20 %, zu einem Zeitpunkt von mindestens 5 Minuten nach Zugabe des Tetraalkoxysilans in das wässrige, Lösemittel enthaltende Medium.

8. Glas (1) nach Anspruch 6 oder 7, bei dem die erste Partikelgröße 4 bis 15 nm und/oder die zweite mittlere Partikelgröße 20 bis 60 nm beträgt.

9. Verfahren zur Herstellung eines Glases (1) nach einem der Ansprüche 6 bis 8, bei dem ein Glassubstrat (4), insbesondere ein übliches Kalk-Natron-Glas, mit einer das Hybridsol umfassenden Beschichtungslösung beschichtet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das beschichtete Glas (1) einem Trocknungsschritt in Luftatmosphäre bei einer Temperatur von etwa 20°C bis 25°C, vorzugsweise bei etwa 22°C, und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 55 bis 65%, vorzugsweise von 60%, unterzogen wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, bei dem das Glas (1) vor seiner Beschichtung thermisch vorgespannt wird.

12. Verwendung eines Glases (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Abdeckung eines Sonnenkollektors oder einer photovoltaischen Zelle.

13. Verwendung eines Glases (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in einem Fensterelement (22) eines Gewächshauses (20).

14. Eindeckfenster, insbesondere für ein Gewächshaus (20) oder für einen Sonnenkollektor, mit einer Fenstergrundplatte, die als Glasplatte aus einem Glas (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 8 ausgeführt ist.

15. Eindeckfenster nach Anspruch 13, bei dem die Glasplatte eine Antireflex-Oberflächenbeschichtung (2) mit einer Brechzahl von 1,25 bis 1,40, vorzugsweise von 1,25 bis 1,38, aufweist.

16. Eindeckfenster nach Anspruch 13 oder 14, bei dem die Antireflex-Oberflächenbeschichtung (2) auf der als Innenseite vorgesehenen Seite der Glasplatte aufgebracht ist.

17. Gewächshaus (20) mit einer Anzahl von Dach- oder Seitenwände bildenden Fensterelementen (22), von denen zumindest eines als Eindeckfenster nach einem der Ansprüche 13 bis 15 ausgestaltet ist.

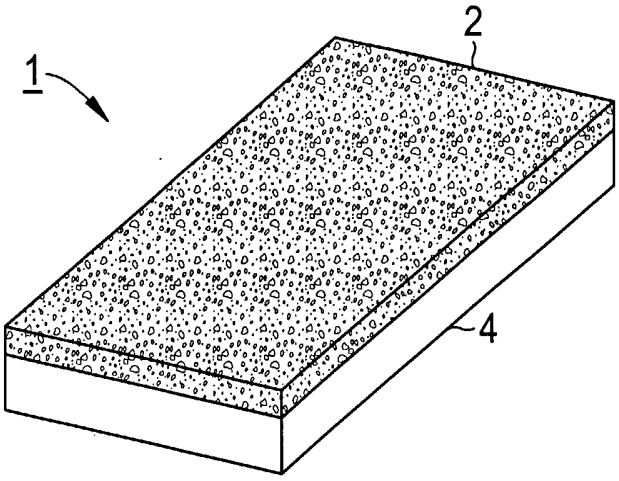


Fig. 1

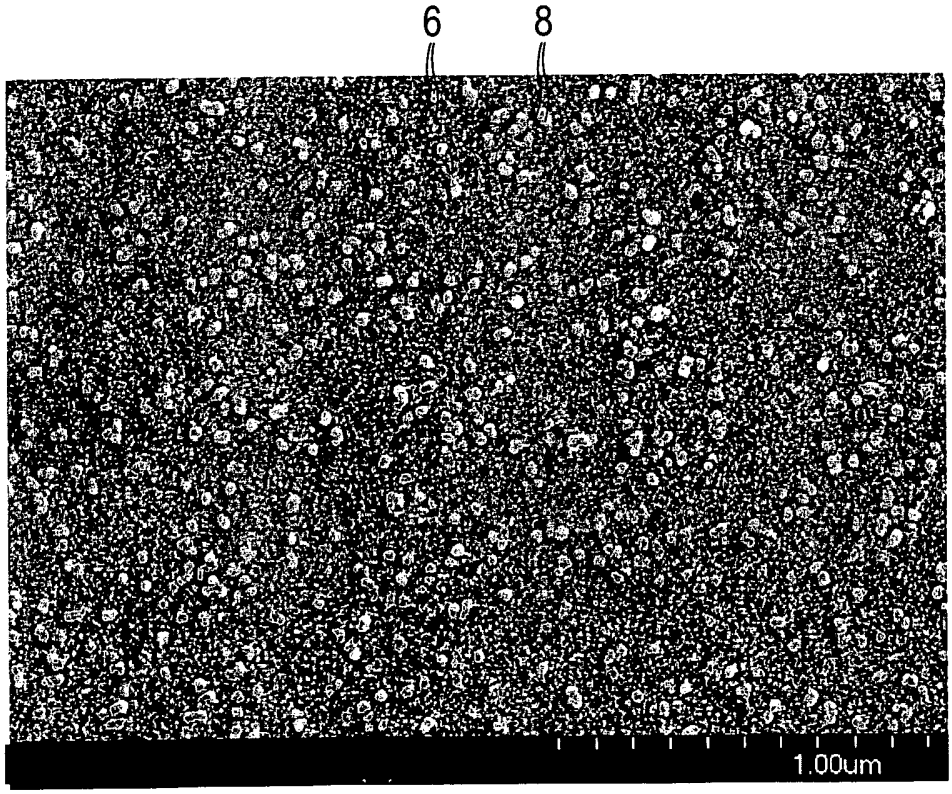


Fig. 2

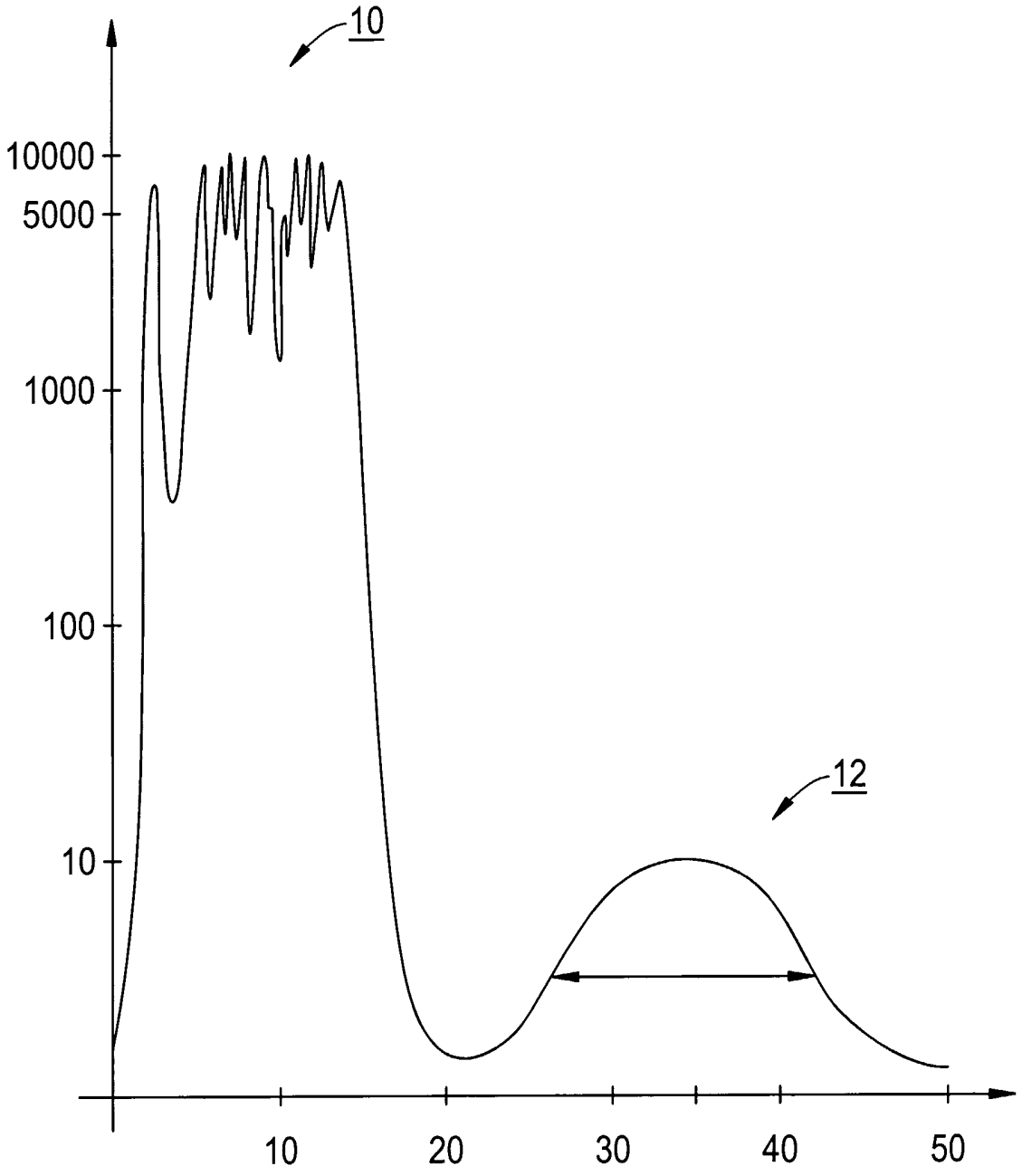


Fig. 3

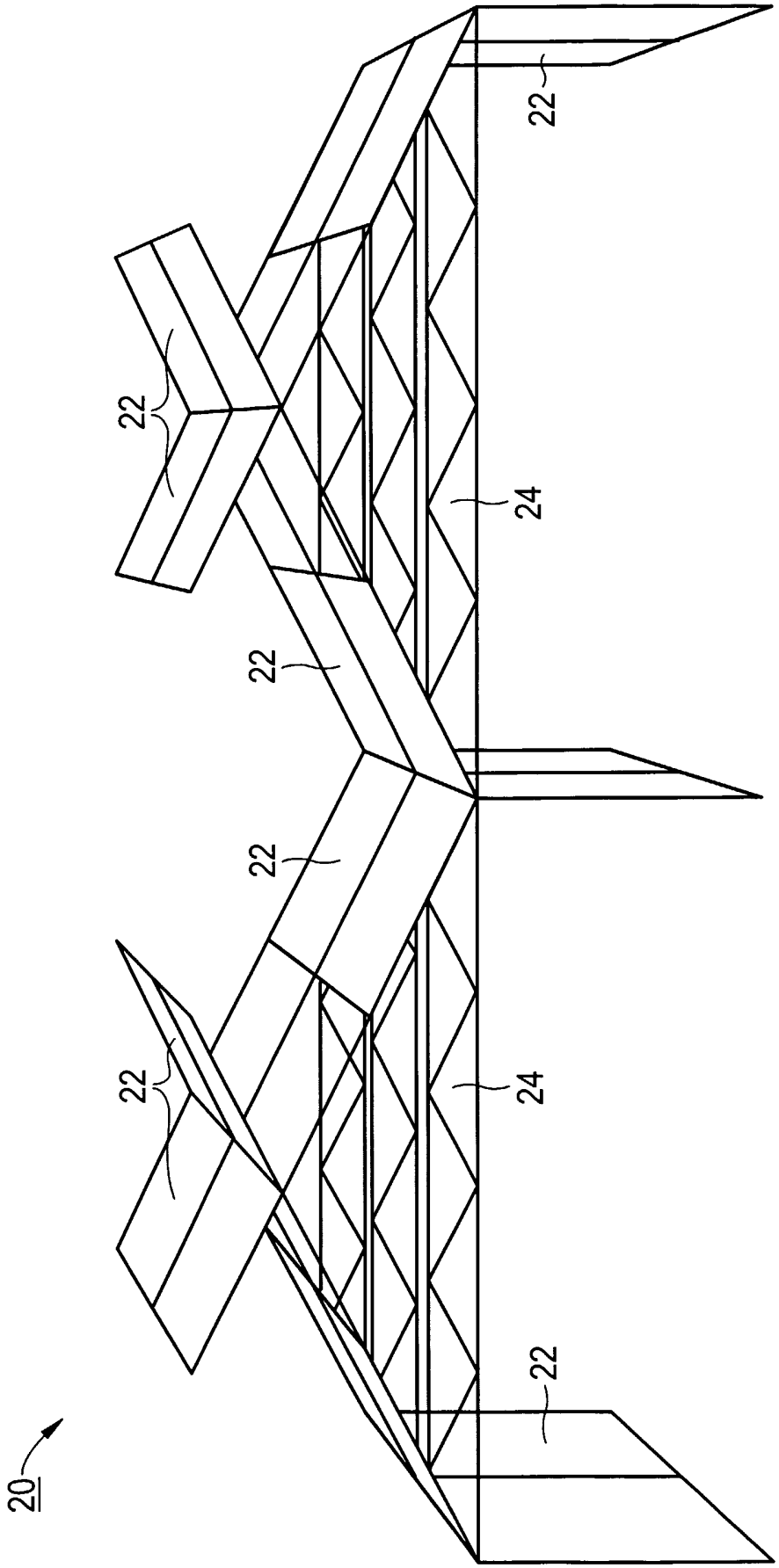


Fig. 4