

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580024347.9

[51] Int. Cl.

C03C 17/23 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

C03C 17/36 (2006.01)

[43] 公开日 2007年6月27日

[11] 公开号 CN 1989079A

[22] 申请日 2005.8.4

[21] 申请号 200580024347.9

[30] 优先权

[32] 2004.8.9 [33] US [31] 10/914,356

[86] 国际申请 PCT/US2005/027635 2005.8.4

[87] 国际公布 WO2006/020477 英 2006.2.23

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.19

[71] 申请人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 L·A·库提莱克 C·S·哈里斯

P·R·厄塞 陆松伟

[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

代理人 龙传红

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

包括底涂层的涂覆基材

[57] 摘要

本发明公开了涂覆基材。该涂覆基材包括基材；涂覆在基材的至少一部分上的底涂层，其包括选自氧化锡、二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、二氧化锆、氧化锌以及它们的合金和混合物，钛、锆、铪、硅、铝的氮化物以及它们的混合物，钛、锆、铪、硅、铝的氮氧化物以及它们的混合物的一种或多种材料；和涂覆在底涂层的至少一部分上的功能性涂层。作为底涂层的结果，涂覆基材可以显示出改进的性能特性，例如外观特性、耐久性、光催化性、机械耐久性等等。

1、涂覆基材，其包括：

a. 基材；

b. 涂覆在基材的至少一部分上的底涂层，其包括选自氧化锡、二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、二氧化锆、氧化锌以及它们的合金和混合物，钛、锆、铪、硅、铝的氮化物以及它们的混合物，钛、锆、铪、硅、铝的氮氧化物以及它们的混合物的一种或多种材料；和

c. 涂覆在底涂层的至少一部分上的功能性涂层。

2、根据权利要求 1 的涂覆基材，其中底涂层是单一涂层。

3、根据权利要求 2 的涂覆基材，其中底涂层包含下述混合物，选自二氧化钛和二氧化硅；二氧化硅和氧化锡；氧化铝和氧化锡；氧化铝和二氧化锆；氧化铝和氧化锌；二氧化硅和二氧化锆；二氧化硅和氧化锌；氧化铝和二氧化硅；二氧化钛和氧化铝；以及二氧化硅、二氧化钛和氧化铝的混合物。

4、根据权利要求 1 的涂覆基材，其中底涂层是多层构型。

5、根据权利要求 4 的涂覆基材，其中底涂层包括二氧化硅层和氧化锡层。

6、根据权利要求 1 的涂覆基材，其中基材具有一折射指数，功能性涂层具有一折射指数，底涂层具有一折射指数，其中底涂层的折射指数大于或等于基材的折射指数并且小于或等于功能性涂层的折射指数。

7、根据权利要求 6 的涂覆基材，其中从基材的涂覆侧测量，涂覆基材的可见光反射率不大于 25%。

8、涂覆基材，其包括：

a. 具有一折射指数的基材；

b. 沉积在基材的至少一部分上的底涂层，其包括选自氧化锡、二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、二氧化锆、氧化锌以及它们的合金和混合物的一种或多种材料；和

c. 沉积在底涂层的至少一部分上的具有一折射指数的功能性涂层；

其中底涂层的折射指数大于或等于基材的折射指数，且小于或等于功能性涂层的折射指数，并且从基材的涂覆侧测量，涂覆基材的可见光反射率不大于 25%。

9、根据权利要求 8 的涂覆基材，其中底涂层包括单一涂层。

10、根据权利要求 9 的涂覆基材，其中底涂层包括具有折射指数等于或低于基材的折射指数的第一材料和具有折射指数等于或高于基材的折射指数的第二材料。

11、根据权利要求 8 的涂覆基材，其中底涂层包括用掺杂剂掺杂的一种或多种物质。

12、根据权利要求 11 的涂覆基材，其中掺杂剂是氟。

13、根据权利要求 8 的涂覆基材，其中底涂层包括多层涂层。

14、根据权利要求 13 的涂覆基材，其中底涂层包括二氧化硅层和氧化锡层。

15、根据权利要求 8 的涂覆基材，其中功能性涂层是光催化涂层。

16、根据权利要求 15 的涂覆基材，其中光催化涂层包含至少一种金属氧化物。

17、根据权利要求 16 的涂覆基材，其中光催化涂层选自二氧化钛、氧化铁、氧化银、氧化铜、氧化钨、氧化锡以及它们的合金和混合物。

18、根据权利要求 17 的涂覆基材，其中光催化涂层包含二氧化钛。

19、根据权利要求 8 的涂覆基材，其中底涂层用 CVD 法施涂。

20、根据权利要求 8 的涂覆基材，其中功能性涂层用 CVD 法施涂。

21、根据权利要求 8 的涂覆基材，其中基材是玻璃。

22、根据权利要求 21 的涂覆基材，其中基材是玻璃丝条带。

23、涂覆基材，其包括：

a. 玻璃基材；

b. 涂覆在基材的至少一部分上的含有氟掺杂氧化锡的底涂层；和

c. 涂覆在底涂层的至少一部分上的含有二氧化钛的功能性涂层。

24、涂覆基材，其包括：

a. 玻璃基材；

b. 涂覆在基材的至少一部分上的含有氧化锡层和二氧化硅层的底涂层；和

c. 涂覆在底涂层的至少一部分上的含有二氧化钛的功能性涂层。

25、用于增强涂有功能性涂层基材的外观特性的方法，包括：

a. 在具有一折射指数的基材的至少一部分上施涂具有一折射指数的底涂层；和

b. 在底涂层的至少一部分上施涂具有一折射指数的功能性涂层，

其中底涂层的折射指数大于或等于基材的折射指数并且小于或等于功能性涂层的折射指数，并且从基材的涂覆侧测量，涂覆基材的可见光反射率不大于 25%。

26、根据权利要求 25 的方法，进一步包括退火该涂覆基材。

27、在基材和基材上功能性涂层之间提供阻隔层的方法，包括：

a. 在基材的至少一部分上施涂底涂层，其包括选自氧化锡、二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、二氧化锆、氧化锌以及它们的合金和混合物的一种或多种材料；和

b. 在底涂层的至少一部分上施涂功能性涂层。

包括底涂层的涂覆基材

本发明涉及新型涂料组合物，尤其是能用作功能性涂层的底涂层的涂料组合物。

背景技术

例如玻璃和钢材的基材已被用来制造建筑物、设备、汽车等等。通常有必要在基材上施涂一层或多层功能性涂层来实现某些性能特性。功能性涂层的例子是导电性涂层、光催化涂层、低发射率涂层、亲水性涂层、疏水性涂层、抗反射涂层等等。

一般地，功能性涂层直接沉积在基材上。当功能性涂层直接沉积在基材上时，涂覆基材可能无法获得所需的性能，具有差的耐久性并显示出不希望有的外观特性。例如，由于剥离或变色，直接施涂在基材上的功能性涂层可能无法显示出所需的性能，例如规定量的光催化活性或显示出差的耐久性。作为另一个例子，直接沉积在基材上的功能性涂层可能显示出不希望有的外观特性，例如提高的反射率和/或不希望有的颜色。

本发明提供了涂有新型底涂层和施涂在底涂层上的功能性涂层的基材。根据本发明的涂覆基材可以显示出改进的性能特性，例如外观特性、耐久性、光催化活性、机械耐久性等等。

发明概述

在一个非限制性实施方案中，本发明是一种涂覆基材，其包括基材；涂覆在基材的至少一部分上的底涂层，其包括选自氧化锡、二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、二氧化锆、氧化锌以及它们的合金和混合物，钛、锆、钎、硅、铝的氮化物以及它们的混合物，钛、锆、钎、硅、铝的氮氧化物以及它们的混合物的一种或多种材料；和涂覆在底

涂层的至少一部分上的功能性涂层。

在另一个非限制性实施方案中，本发明是一种涂覆基材，其包括具有一折射指数的基材；沉积在基材的至少一部分上的具有一折射指数的底涂层，其包括选自氧化锡、二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、二氧化锆、氧化锌以及它们的合金和混合物的一种或多种材料；和沉积在底涂层的至少一部分上的具有一折射指数的功能性涂层，其中底涂层的折射指数大于或等于基材的折射指数，且小于或等于功能性涂层的折射指数，并且涂覆基材的可见光反射率不大于 25%。

在又一个非限制性实施方案中，本发明是增强涂有功能性涂层的基材的外观特性的方法，包括在基材的至少一部分上施涂具有一折射指数的底涂层；和在底涂层的至少一部分上施涂具有一折射指数的功能性涂层，其中底涂层的折射指数大于或等于基材的折射指数并且小于或等于功能性涂层的折射指数，并且涂覆基材的可见光反射率不大于 25%。

发明详述

此外，在说明书和权利要求书中使用的表示尺寸、物理特性、成分的量、反应条件等的所有数值应该被认为在所有情况下用词语“大约”来修饰。因此，除非有相反表示，在以下说明书和所附权利要求书中列举的数值可以根据本发明所寻求获得的所需性能来改变。至少，并且不是试图限制等同原则在权利要求范围的应用，各数值参数至少应该按照所报道的有效数字的数目并通过应用普通的四舍五入技术来解释。而且，本文公开的所有范围应被认为包括了在其中的所有和任何子范围。例如，“1 到 10”的所述范围应被认为包括了在 1 的最小值和 10 的最大值之间的所有和任何子范围（包括端值）；也就是说，以等于或大于 1 的最小值开始和以等于或小于 10 的最大值结束的所有子范围，例如，1.0 到 7.8，3.0 到 4.5，和 6.3 到 10.0。

在本文中使用的空间或方向性术语，如“左”，“右”，“内部”，“外部”，“上”，“下”，“顶部”，“底部”等应被认为包含各

种取向可能，因此这种术语不认为是限制。

在这里使用的术语“在……上”、“在……上/之上施涂”、“在……上/之上形成”、“在……上/之上沉积”、“覆盖在…上面”和“在……上/之上提供”是指在表面上形成、沉积或提供，但并非一定和表面接触。例如，在基材“之上形成”涂层不排除在所形成的涂层和基材之间存在相同或不同组成的一层或多层其它涂层。举例来说，基材可以包括常规的涂层，例如那些本领域已知的用于涂布基材，例如玻璃或陶瓷的涂层。

本发明的一个非限制性实施方案是涂有底涂层和功能性涂层的基材。底涂层涂覆在基材的至少一部分上，可以包含单层涂层或多层涂层。在本发明的一个非限制性实施方案中，底涂层是包括下列一种或多种材料的单层涂层：氧化锡、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化锆(ZrO_2)、氧化锌(ZnO)以及它们的合金和混合物(例如二元的、三元的等等)。

在本发明的另一个非限制性实施方案中，底涂层是包括下述混合物：二氧化钛和二氧化硅；二氧化硅和氧化锡；氧化铝和氧化锡；氧化铝和二氧化锆；氧化铝和氧化锌；二氧化硅和二氧化锆；二氧化硅和氧化锌；氧化铝和二氧化硅；二氧化钛和氧化铝；或氧化铝、二氧化钛和二氧化硅的混合物的单层涂层。所述材料的混合物可根据本领域公知的方法来制造。合适的混合物包括上述材料的所有组合，包括三元和四元的化合物。混合物的确切组合将取决于所需的底涂层性能，例如沉积性能、薄膜耐久性、外观性、结晶度等等。

当底涂层包括材料混合物时，底涂层的组成可以是全层均质的，全层无规变化的，或阶梯式递进的。例如，底涂层可以由两种材料的混合物组成，第一材料和第二材料，其具有在例如基材和功能性涂层之间的界面阶梯式递进变化的组成。靠近基材的底涂层组合物主要地或排他地由第一种材料组成，而且随着与基材距离的增加，在底涂层中第一种材料的浓度减少，而第二种材料浓度提高。在离基材一定的距离时，底涂层的组成主要地或排他地由第二种材料组成。作为另一

个例子，阶梯式递进可以是步进式变化或阶梯式递进式变化，即在底涂层内部材料的浓度一次或多次上下变化。

在本发明的一个非限制性的实施方案中，材料浓度的变化是线性的。

在本发明的又一个非限制性实施方案中，底涂层有多层构型。多层涂层的各层可以是同质的或如上所述关于单层底涂层讨论的材料组合。这些层的构造将取决于所需的底涂层性能，例如沉积性能、薄膜耐久性、外观特性、渗透性、结晶度等等。例如，多层构造的最后层可用于影响功能层的结构和性能，一个或多个其它层可以作为阻扩散层。在本发明的具有多层构造的一个非限制性实施方案中，该底涂层包含在氧化锡层上的二氧化硅层。

本发明的底涂层可以用常规施涂技术施涂，例如那些本领域公知的化学汽相沉积法（“CVD”）、喷雾热解法、常压等离子沉积法和磁控溅射真空沉积法（“MSVD”）。

合适的 CVD 沉积方法描述在下列参考文献中，它们被引入这里供参考：美国专利 No 4,853,257、4,971,843、5,464,657、5,599,387 和 5,948,131。

合适的喷雾热解沉积法描述在下列参考文献中，它们被引入这里供参考：美国专利 No 4,719,126、4,719,127、4,111,150 和 3,660,061。

合适的 MSVD 沉积法描述在下列参考文献中，它们被引入这里供参考：美国专利 No 4,379,040、4,861,669 和 4,900,633。

本发明的底涂层可以是任意厚度的。底涂层的具体厚度取决于底涂层上涂覆的功能性涂层以及涂覆基材的最终应用。

根据本发明，在底涂层的至少一部分上涂覆有功能性涂层。该功能性涂层可以是任何本领域已知的类型。该功能性涂层可以是单层涂层或多层涂层。在这里使用的术语“功能性涂层”是指改进了它所沉积的基材一种或多种物理性能的涂层，例如光学、热、化学或机械性能，且不打算在后续加工时从基材上完全去除。功能性涂层可以有一层或多层具有相同或不同的组成或功能的涂层。

例如，该功能性涂层可以是一种如美国专利 No. 6,413,581 中描述的光催化涂层，它被引入这里供参考。光催化的涂层可以施涂在基材上，以便基材可以相对容易地和/或偶尔地被清洁。光催化的涂层可以由任何能通过辐射活化成有催化活性的材料组成。合适的光催化涂层的例子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例子包括二氧化钛、氧化铁、氧化铜、氧化钨、氧化锌和氧化锡混合物、钛酸锶和它们的混合物。金属氧化物可以包括金属高价氧化物或低价氧化物。各种晶形的二氧化钛，如锐钛矿式可被用于该光催化的涂层。

一般地，可以使用紫外线区，例如 220 - 400 nm 的电磁波谱辐射活化光催化涂层。紫外线辐射的合适来源包括诸如太阳辐射的天然源和诸如不可见光或紫外线光源的人造源。

功能性涂层还可以是导电性涂层，例如美国专利 No 5,653,903 和 5,028,759 中披露的用来制造可加热窗的导电性涂层，该专利引入此处作为参考，或用作天线的单层涂膜或多层涂膜。功能性涂层还可以是日照控制涂层。在这里使用的术语“日照控制涂层”是指由一层或多层膜组成的涂层，它能影响涂覆制品的日光性能，例如但不限于从涂覆制品反射和/或通过涂覆制品的可见光、红外和/或紫外线的量，遮蔽系数，发射率等等。日照控制涂层能够阻断、吸收或者过滤太阳光谱的所选部分，例如但不限于 IR、UV 和/或可见光谱。那些可被用于本发明实施的日照控制涂层的例子可在美国专利 No 4,898,789、5,821,001、4,716,086、4,610,771、4,902,580、4,716,086、4,806,220、4,898,790、4,834,857、4,948,677、5,059,295 和 5,028,759 以及美国专利申请 No. 09/058,440 中找到，它被引入这里供参考。

功能性涂层还可以是低发射率涂层。涂有低发射率涂层的基材显示出低于 0.4，例如低于 0.3，例如低于 0.2，例如低于 0.1，例如小于或等于 0.05 的发射率。低发射率涂层的例子可在例如美国专利 No 4,952,423 和 4,504,109 和英国专利 GB 2,302,102 中找到，它被引入

这里供参考。

功能性涂层可以包括一种或多种金属、非金属、半金属、半导体和/或合金、化合物、复合物、结合物、单相或多相或其共混物。例如，功能性涂层可以是单层金属氮化物涂层、多层金属氧化物涂层、非金属氧化物涂层、金属氮化物或氮氧化物涂层、或非金属氮化物或氮氧化物涂层、或多层涂层。

可用于本发明的功能性涂层的非限制性例子是可从 PPG Industries Inc. (Pittsburgh, Pennsylvania) 以 SunClean (R)、SUNGATE®和 SOLARBAN®涂层系列买到的涂层。这种功能性涂层可以包括一层或多层抗反射涂层膜，其包含介电或抗反射物质，例如金属氧化物或金属合金氧化物，其对可见光是透明的。功能性涂层还包括一层或多层红外反射膜，其包含反射金属，例如贵金属，例如金、铜或银或其结合或合金，还可以进一步包含位于金属反射层之上和/或之下的底膜或阻隔膜，例如钛膜，这是本领域已知的。功能性涂层可以有任意所需数量的红外反射膜，例如一层或多层镀银层，例如两层或更多层镀银层，例如3层或更多层镀银层。

根据本发明，功能性涂层可以使用如上所述关于底涂层的任何常规方法施涂在底涂层上。基于实施方案所列的功能性涂层和底涂层类型，本领域技术人员知道该使用何种涂覆技术。

在本发明的一个非限制性实施方案中，功能性涂层至少 20 nm 厚，例如至少 50 nm，或至少 500 nm。

适用于本发明的基材包括但不限于玻璃、陶瓷等等。用于本发明的玻璃可由常规浮法玻璃工艺制得。合适的浮法工艺记载在美国专利 No 3,083,551、3,220,816、和 3,843,346 中，它们被引入这里供参考。

在本发明的一个非限制性实施方案中，基材是浮法玻璃条带，而且在玻璃制造期间施涂底涂层和/或功能性涂层。

在本发明的另一个非限制性实施方案中，基材是浮法玻璃条带，底涂层并且功能性涂层离线施涂(在玻璃制造后)。离线涂覆工艺可以

包括物理汽相沉积，例如溅射沉积，或化学汽相沉积，例如热或等离子体辅助化学汽相沉积。

在本发明的另一个非限制性实施方案中，基材是浮法玻璃条带，底涂层在玻璃制造期间在线施涂，功能性涂层离线施涂。

本发明的涂覆基材可用于制造建筑物、车辆、显示监视器，例如电视屏幕、计算机屏幕和接触式屏幕。本发明的涂覆基材可以被归入层压材料和整体构件以及绝缘结构，例如多层绝缘玻璃单元。

在本发明的一个非限制性实施方案中，用底涂层来提供具有改进的外观特性的涂覆基材(这一实施方案在此称作“外观特性增强实施方案”)。在该外观特性增强实施方案中，底涂层总折射指数大于或等于基材的折射指数，小于或等于功能性涂层的折射指数。在典型的应用中，底涂层的折射指数为 1.4 到 2.6，其取决于基材的组成和厚度以及功能性涂层的组成和厚度。

表 1 显示了在 500 nm 波长下可用于组成底涂层的一些材料的折射指数。

表 1

| 原料 | 折射指数 |
|---------------------------------------|------|
| 二氧化锡 (SnO ₂) | 2.0 |
| 二氧化硅 (SiO ₂) | 1.4 |
| 二氧化钛 (TiO ₂) | 2.6 |
| 氧化铝 (Al ₂ O ₃) | 1.8 |

表 1 所列数值可以根据材料的结晶度或晶体结构变化。类似地，由这种材料组成的层的折射指数也可以根据尤其是沉积条件而变化。

可以通过使用本领域所公知的掺杂技术来改进材料的折射指数，产生具有适当折射指数的底涂层。例如，在本发明一个非限制性实施方案中，底涂层由氟掺杂的氧化锡组成。氟掺杂的氧化锡将具有低于纯氧化锡的折射指数，具体的折射指数取决于掺杂剂的量。

当底涂层包含材料混合物时，可以通过多种方式调节底涂层组合

物来得到属于所需范围的底涂层折射指数。下面描述由具有不同的折射指数的两种材料，第一材料和第二材料组成的底涂层的总折射指数是如何调整在所需范围之内。例如，具有大于或等于基材折射指数并且小于或等于功能性涂层折射指数的底涂层可以通过以合适的量混合具有低于基材折射指数的第一材料和具有高于基材折射指数的第二材料获得，以使混合材料层的指数在所需范围之内。在另一个例子中，具有大于或等于基材折射指数并且小于或等于功能性涂层折射指数的底涂层可以通过混合都大于基材折射指数但是都低于功能性涂层的折射指数的第一材料和第二材料获得。在又一个例子中，具有大于或等于基材折射指数并且小于或等于功能性涂层折射指数的底涂层可以通过混合低于基材折射指数的第一材料和大于基材折射指数的第二材料获得。在另一个例子中，具有大于或等于基材折射指数并且小于或等于功能性涂层折射指数的底涂层可以通过混合等于基材折射指数的第一材料和等于功能性涂层折射指数的第二材料获得。

当底涂层由多层涂层组成时，底涂层的总折射指数可以以上述用于由一种或多种材料组成的底涂层类似的方式调整。

由材料混合物或多层组成的底涂层的总折射指数可以通过使用例如可从 J. A. Woollam Co. Inc. (Lincoln, Nebraska) 买到的光学模型程序，在代表性的波长，例如 550 nm 下计算入射椭圆偏振光谱的可变角。基材和功能性涂层的折射指数可以使用本领域熟知的标准公式计算。

在本发明的一个特定的实施方案中，基材具有特定的折射指数和厚度，底涂层具有特定的折射指数，且功能性涂层具有特定的折射指数和厚度，生产所需反射率的涂覆基材所要求的底涂层的最佳厚度可使用例如来自 Software Spectra, Inc. (Portland, OR.) 的 TFCalc™ 薄膜设计软件来确定。当功能性涂层是包含材料混合物的单一层或是多层构造时，描述混合物或多层涂层的合适的输入量必须输入该软件。

在本发明的一个非限制性外观特性增强实施方案中，涂覆基材显

示出不大于 25%的百分可见光反射率,例如不大于 23%,或不大于 20%。通过合适地选择底涂层和底涂层的厚度,在指定波长范围和入射角上从涂覆基材反射的能量强度是可控的。

由本发明的外观特性增强实施方案显示出的现象如下最佳描述。因为光具有波性,它显示出干涉效应。那些彼此精确同相位的光波会进行相长干涉。互相相差 180 度的相位的光波会受到相消干涉。对于不是完全同相位且不是精确相差 180 度相位的光波,反射光的总振幅由所形成的矢量给出,且强度是振幅的平方。

当光入射在涂有多层涂层的基材上时,一些光从每一涂层界面反射,一些光透射。例如,包括沉积在玻璃基材上的一个外观特性增强涂层和沉积在外观特性增强涂层上的功能性涂层的涂覆基材具有 3 个涂层界面。在玻璃基材和外观特性增强涂层之间存在一个界面,在外观特性增强涂层和功能性涂层之间存在另一个界面,在功能性涂层和周围空气之间存在第三个界面。在每一个界面,一些光被反射,一些光透射。对于任何指定波长,总反射光强度部分地取决于每一界面反射光之间的相长干涉量。如果全部的反射波是相消干涉,那些波长的总反射率将会是零。对于指定厚度的特定基材和具有固定厚度的特定功能性涂层,本发明的外观特性增强涂层具有必要的折射指数和厚度以将反射光减到最少。

在本发明另一个非限制性实施方案中,底涂层用作阻隔层,其阻止了在基材内运动的离子向表面的迁移以及对功能性涂层的消极影响。在本发明的一个非限制性实施方案中,底涂层是涂覆在至少一部分玻璃基材上(碱离子在玻璃中是运动的)的碱离子如钠离子阻隔层和一个包括光催化涂层功能性的涂层,例如涂覆在底涂层的至少一部分上的二氧化钛涂层。因为阻止了碱离子向表面迁移,这样的涂覆基材可以显示出提高的耐久性和提高的光催化活性。

已知碱离子可降低二氧化钛涂层的光催化活性。虽然不很确切知道碱离子如何影响二氧化钛减少光催化活性,但是已经提出碱离子可能提供用于电子空穴对的复合位点,和/或消极地影响二氧化钛晶体在

沉积期间的生长。碱离子还能不利地影响二氧化钛涂层的耐久性。在水的存在下,碱离子会提高水的 pH 值到一个腐蚀玻璃氧化硅网络的水平,导致涂层和玻璃表面之间界面的破坏。

在本发明的又一个非限制性实施方案中,用底涂层来影响功能性涂层的结构和性能特性。例如,可用具有锡石结构的氧化锡底涂层引起由二氧化钛组成的功能性涂层成为金红石相,而不是锐钛矿相。金红石相的二氧化钛比锐钛矿相的二氧化钛机械耐久性更佳。

本发明包括本发明涂覆基材的制造方法以及使用底涂层提供具有改进性能特性的涂覆基材。例如,本发明包括通过在基材的至少一部分上沉积底涂层和在底涂层的至少一部分上沉积功能性涂层来增强基材外观特性的方法。可用类似的方法来提供具有改进耐久性和其它性能的涂覆基材,这是在基材的至少一部分上沉积作为阻隔层的底涂层的结果。当基材是玻璃时,本发明的方法还可以包括其它工艺步骤,例如退火或回火。所有的上述处理技术都是本领域熟知的。

本发明提供了显示出改进性能特性的涂覆基材,例如改进的耐久性、改进外观特性(例如最小反射率)、提高的光催化活性等等。

实施例

下列非限制性实施例用来说明本发明。实施例部分的全部数据使用 TFCalc 软件模型化。

将下列涂覆基材的性能特性模型化:包含在氧化锡层上的二氧化硅层的底涂层位于玻璃基材上。包括二氧化钛层的功能性涂层位于外观特性增强涂层之上。

本领域已知的是涂覆基材涂层侧的可见光反射率值(Y)会随着涂层厚度的提高而上上下下。这归因于这样的事实:由于光波的相长干涉和相消干涉,来自玻璃上薄层涂层的光反射率遵循极大和极小的经典行为。来自玻璃上薄涂层的光反射率可以使用 Fresnel 公式计算,这记载于美国物理学会手册,第三版中,由 DE Gray 所编(McGraw - Hill, New York, 1972)。

表 2 显示了用于之前讨论的最低可见光反射率的软件的解。对于一个给定反射率，包括了色度座标 x 和 y 。运行 TFCalc 软件来寻找底涂层的氧化锡和硅氧层的最佳厚度，以及那些将导致最低可见光反射率值的功能性涂层的最佳厚度。TFCalc 模拟以下列条件运行：硅氧层和氧化锡层的组合厚度是 0 nm 到 160 nm，二氧化钛层的厚度是 20 nm 到 125 nm。

表 2. 用于本发明涂覆基材的最低反射率值的解

| 底涂层 | | 功能性涂层 | 反射颜色* | | |
|---------------|---------------|---------------|-------|-------|-------|
| 二氧化锡层 (nm) | 二氧化硅层 (nm) | 二氧化钛层 (nm) | Y | x | y |
| 31.8 | 23.2 | 120.8 | 15.8 | 0.293 | 0.299 |
| 41.7 | 16.8 | 82.2 | 21.0 | 0.287 | 0.303 |
| 33.1 | 34.1 | 73.8 | 26.0 | 0.287 | 0.302 |
| 12.7 | 60.0 | 57.7 | 33.1 | 0.289 | 0.301 |
| 11.6 | 89.9 | 55.6 | 38.2 | 0.289 | 0.306 |
| 22.6 | 102.3 | 55.0 | 43.9 | 0.290 | 0.312 |
| 68.8 | 84.4 | 51.3 | 53.1 | 0.296 | 0.322 |

* 使用 2 度观察器的 Illuminat C 的 CIE 色度座标系 1976

可以看出，在 31.8 nm 氧化锡层厚、23.2 nm 层厚、120.8 nm 二氧化钛层厚实现最低反射率 Y。其它解说明了其它氧化锡/二氧化硅/二氧化钛构造的反射率。

表 3 显示对于给定的底涂层构造，提高功能性涂层厚度对反射色的影响。反射色色值 x 和 y ，以及反射率 Y 取决于具有由 31.8 nm 厚的氧化锡层和 23.2 nm 厚的二氧化硅层和 20 nm 到 500 nm 厚的二氧化钛功能性涂层组成的涂层构造。色值由使用 2 度观察器的 Illuminat C 的 CIE 色度座标系 1976 测定。

表 3 对于特定底涂层, 反射率和着色根据功能性涂层厚度的变化

| 底涂层 | | 功能性涂层 | 反射颜色 | | |
|---------------|---------------|---------------|------|-------|-------|
| 二氧化锡层 (nm) | 二氧化硅层 (nm) | 二氧化钛层 (nm) | Y | X | y |
| 31.8 | 23.2 | 20.0 | 17.3 | 0.321 | 0.335 |
| 31.8 | 23.2 | 40.0 | 20.9 | 0.307 | 0.307 |
| 31.8 | 23.2 | 60.0 | 22.7 | 0.297 | 0.296 |
| 31.8 | 23.2 | 80.0 | 21.0 | 0.304 | 0.312 |
| 31.8 | 23.2 | 100.0 | 17.4 | 0.317 | 0.336 |
| 31.8 | 23.2 | 120.0 | 15.8 | 0.293 | 0.299 |
| 31.8 | 23.2 | 140.0 | 18.0 | 0.275 | 0.276 |
| 31.8 | 23.2 | 160.0 | 21.3 | 0.288 | 0.299 |
| 31.8 | 23.2 | 180.0 | 22.2 | 0.320 | 0.342 |
| 31.8 | 23.2 | 200.0 | 20.2 | 0.336 | 0.342 |
| 31.8 | 23.2 | 220.0 | 17.5 | 0.306 | 0.285 |
| 31.8 | 23.2 | 240.0 | 16.8 | 0.274 | 0.264 |
| 31.8 | 23.2 | 260.0 | 18.6 | 0.275 | 0.303 |
| 31.8 | 23.2 | 280.0 | 20.7 | 0.303 | 0.350 |
| 31.8 | 23.2 | 300.0 | 21.0 | 0.319 | 0.333 |
| 31.8 | 23.2 | 400.0 | 20.0 | 0.291 | 0.318 |
| 31.8 | 23.2 | 500.0 | 19.1 | 0.288 | 0.305 |

表 4 显示了涂有 70 nm 厚含有 59 wt% 二氧化硅和 41% wt% 二氧化钛混合物的底涂层和含有二氧化钛的功能性涂层的 3.3 mm 厚度透明的浮法玻璃基材的模型化数据。色值 Y, x 和 y 取决于从 10 nm 到 200 nm 不同的功能层厚度。色值由使用 2 度观察器的 Illuminat C 的 CIE 色度坐标系 1976 测定。

表 4 对于包括二氧化硅和二氧化钛混合物的底涂层，反射率和着色根据功能性涂层厚度的变化

| 底涂层 | 功能性涂层 | 反射颜色 | | |
|-------------------|------------|-------|-------|-------|
| | | Y | x | y |
| 二氧化硅和二氧化钛混合物 (nm) | 二氧化钛层 (nm) | | | |
| 70 | 10 | 21.36 | 0.327 | 0.342 |
| 70 | 20 | 21.65 | 0.333 | 0.34 |
| 70 | 30 | 22.14 | 0.321 | 0.315 |
| 70 | 40 | 22.63 | 0.305 | 0.291 |
| 70 | 50 | 22.92 | 0.293 | 0.278 |
| 70 | 60 | 22.85 | 0.287 | 0.278 |
| 70 | 70 | 22.42 | 0.287 | 0.29 |
| 70 | 80 | 21.73 | 0.293 | 0.312 |
| 70 | 90 | 21 | 0.303 | 0.335 |
| 70 | 100 | 20.5 | 0.308 | 0.338 |
| 70 | 110 | 20.43 | 0.304 | 0.319 |
| 70 | 120 | 20.83 | 0.296 | 0.295 |
| 70 | 130 | 21.57 | 0.292 | 0.28 |
| 70 | 140 | 22.38 | 0.292 | 0.279 |
| 70 | 150 | 23 | 0.297 | 0.29 |
| 70 | 160 | 23.24 | 0.306 | 0.309 |
| 70 | 170 | 23.03 | 0.315 | 0.328 |
| 70 | 180 | 22.45 | 0.319 | 0.335 |
| 70 | 190 | 21.69 | 0.313 | 0.324 |
| 70 | 200 | 20.98 | 0.302 | 0.303 |

结论

实验数据表明通过使用本发明的底涂层制备的具有各种厚度的功能层的涂覆基材可以具有视觉上可接受的反射率值（等于或低于 25% 的反射率）。上面显示的试验结果是系统特定的。取决于底涂层和该功能性涂层的组成将获得不同的结果。如表 2 所示，在列举的层厚度限制之内，涂有包括在二氧化硅层上一个氧化锡层的底涂层和包含二氧化钛层的功能性涂层的特定基材可以显示出 25% 或更低的反射率，尤其低到 15.8。显示出最低反射率的体系由具有在 23.2 nm 厚硅氧层上的 31.8 nm 厚度的氧化锡层的底涂层和包含 120.8 nm 厚二氧化钛层

的功能层组成。

如表 3 所示，对于一个给定的底涂层构造，反射率值随着功能性涂层厚度的变化而上上下下。因为发生的相长干涉和相消干涉是高度系统特定的，这种行为是可预期的。在 120 nm 厚二氧化钛功能性涂层，底涂层显示出一个最小反射率，这与表 2 的解相一致。在二氧化钛功能性涂层厚度范围 20 - 500 nm，氧化锡和二氧化硅底涂层表现出良好性能(可见光反射率小于或等于 25%)。

如表 4 所示，对于一个不同的底涂层构造，反射率值也随着功能性涂层厚度的变化而上上下下。这与表 3 体系所表现的相似。在功能性涂层厚度范围 10 - 200 nm，底涂层表现出良好性能(反射率小于或等于 25)。

不脱离上述说明书构思的修改是本领域技术人员很容易领会的。这样的修改被认为包括本发明范围之内。因此，上面详细描写的特定的实施方案只是说明性的，并不限制本发明的范围，本发明的范围由所附的权利要求书以及其部分和全部的同等物界定。