



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 11 80
(21) PV 7476-80

(89) 1036697, SU

(32)(31)(33) 20 12 79 (2849301/29-33), SU

(40) Zveřejněno 15 03 84

(45) Vydáno 01 04 85

(11) **231 255**
B1

(51) Int. Cl.³
C 03 C 17/10

(75)
Autor vynálezu

CVETKOV NIKOLAJ SEMENOVICH,
MALEJEV IGOR JOSIFOVICH,
TVARDOŇOVÁ IRINA JEVGENIJEVNA,
GLADYŠEVSKIJ JEVGENIJ IVANOVICH,
OPAJNIC MICHAIL DMITRIJEVICH, LVOV, (SU)

(54)

Způsob nanášení měděných vrstev na povrch skla

Vynález se týká sklářského průmyslu, zvláště výroby spotřebního zboží, například termosek.

Cílem vynálezu je zvýšení stability dvoustranné zrcadlové vrstvy.

Uvedeného cíle se dosahuje tak, že se senzibilizace provádí v 0,0005 až 0,007 % vodném roztoku chloridu cínatého aktivace v 0,005 až 0,15 % roztoku dusičnanu stříbrného při teplotě povrchu 30 až 60 °C a po mědění povrchu skla se tento zpracuje 0,0001 až 0,5 % roztokem stabilizátoru.

Vynález může najít použití při metalizaci skleněných nádob, Dewarových termosek a také při výrobě radioelektrických přístrojů a reflektorů.

- 1 -

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 20.12.79

Заявка № 2849301/29-33

МКИ²: C 03 C 17/10

Авторы изобретения: Н.С.Цветков, И.И.Малеев,
И.Е.Твардонь, Е.И.Гладышевский,
М.Д.Опайнич

Заявитель: Львовский государственный университет
имени И.Франко

Название изобретения: СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ
НА ПОВЕРХНОСТЬ СТЕКЛА

Изобретение относится к стеклянной и вакуумной промышленности, преимущественно при производстве товаров народного потребления, например, термосов, и может быть использовано при металлизации стеклянных сосудов термоса Дьюара, а также при производстве радиоэлектронных приборов и рефлекторных ламп.

Известен способ металлизации изделий сложной формы, в частности, сосудов Дьюара, путем нанесения серебряных покрытий (1). Сушку сосудов Дьюара, металлизированных серебром, проводят конвекционным способом путем продувания горячего воздуха (250°C) в течение 40 мин. Однако, при этом происходит частичное окисление серебряного покрытия.

Наиболее близким к описываемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ нанесения медного покрытия на поверхность стекла путем сенсibilизации ее раствором хлористого олова, активирования раствором AgNO_3 и меднения при температуре раствора 30-65°C (2).

Сенсibilизацию поверхности ведут из растворов солей двухвалентного олова:

а) кислые растворы

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	I-200 г/л
HCl конц.	I-200 мл/л
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10-100 г/л
HCl конц.	10-50 мл/л
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40-50 г/л
HCl конц.	40-50 мл/л

б) щелочные растворы

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100 г/л
NaOH	150 г/л

в) спиртовые растворы

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20-45 г/л в этиловом спирте
---	-----------------------------

или в его смеси с водой при соотношении 1:1.

Время сенсibilизации составляет 0,5-15 минут.

Активирование поверхности ведут из растворов азотно-кислого серебра относительно высокой концентрации.

а) AgNO_3 2-90 г/л

водный раствор аммиака

(25%) - 10-100 мл/л

б) AgNO_3 2 г/л

водный раствор аммиака

(25%) - 15-20 мл/л

в) AgNO_3 10 г/л воды

г) AgNO_3 10-30 г/л в 50% этиловом спирте.

Для улучшения и ускорения процесса активирования предлагается применять горячие растворы азотнокислого серебра (температура растворов - 50-90°C).

Время активирования составляет 0,5-5 минут.

Меднение поверхности изделия проводят из раствора ее солей при температуре 30-60°C.

После нанесения медного покрытия изделие промывают водой и сушат.

Однако применение указанного способа нанесения медного покрытия на поверхность стекла не позволяет получать

стабильные зеркальные двухсторонние медные покрытия, не поддающиеся окисляющему действию внешней среды.

Целью настоящего изобретения является повышение стабильности двухстороннего зеркального покрытия.

Поставленная цель достигается тем, что в известном способе нанесения медного покрытия на поверхность стекла путем сенсibilизации ее раствором хлористого олова, активирования раствором азотнокислого серебра и меднения при температуре $30-65^{\circ}\text{C}$, сенсibilизацию осуществляют в $0,0005-0,0007$ вес.% водном растворе хлористого олова, активирование - в $0,005-0,15$ вес.% растворе азотнокислого серебра при температуре поверхности $30-60^{\circ}\text{C}$, а после меднения поверхность стекла обрабатывают $0,0001-0,5$ вес.% раствором стабилизатора.

Целесообразно поверхность стекла обрабатывать раствором калия натрия виннокислого, натрия этилендиаминтетрауксуснокислого, этилендиаминтетрауксусной кислотой, формалином, триэтаноломином или пропиловым спиртом. Металлизированную стеклянную поверхность сложной формы, например, сосуд Дьюара, сушат в вакууме порядка 10^{-3} мм, при температуре $25-70^{\circ}\text{C}$ в течение 5-25 минут, а открытую стеклянную поверхность подогревают до температуры $30-100^{\circ}\text{C}$ и сушат при атмосферном давлении.

Ниже приведены конкретные примеры выполнения данного изобретения.

Пример I.

1. Стеклянную пластинку нагревают в воздушном термостате до температуры 30°C .

2. Нагретую пластинку погружают на 25 сек в раствор, содержащий $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,0005$ вес.%

3. Затем пластинку погружают на 25 сек в раствор, содержащий AgNO_3 $0,005$ вес.%.

4. Активированную пластинку погружают на 15 мин в предварительно нагретый до 30°C раствор, из которого ведут меднение.

5. После металлизации пластинку погружают на 5сек в раствор, содержащий натрий этилендиаминтетрауксусной кислоты в количестве 0,5 вес.% (стабилизация).

6. Стабилизированную медную пластинку промывают водой и сушат в течение 2 минут при температуре 100°C при атмосферном давлении.

Пример 2.

1. Сосуд Дьюара нагревают в воздушном термостате до температуры 55°C.

2. Погружают его на 10 сек в раствор, содержащий $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,001 вес.%.

3. Сосуд погружают на 15 сек в раствор, содержащий AgNO_3 0,09 вес.%.

4. Погружают его на 10 минут, в предварительно нагретый до 40°C раствор меднения.

5. После металлизации сосуд погружают на 15сек в раствор, содержащий калий натрий виннокислый в количестве 0,001 вес.%.

6. Стабилизированный сосуд промывают водой и сушат в течение 15 мин при температуре 60°C в вакууме (10^{-3}).

Величина адгезии медного зеркального покрытия к стеклу находится в пределах 5,5-7,5 кг/см². Зеркальное медное покрытие с коэффициентом отражения со стороны металла 81-84% для света с длиной волны 640-750 нм имеет толщину от 0,1 до 0,3 мкм и более.

Преимущество применения водного раствора

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с кислым или щелочным его раствором состоит в том, что при этом исключается последующая отмывка сенсibilизированной поверхности от ионов введенных электролитов (щелочь, кислота). Одновременно с этим достигается равномерная сенсibilизация простой и сложной формы стеклянной поверхности, что трудно достигнуть даже при неоднократной отмывке поверхности от кислого или щелочного раствора (особенно внутренних поверхностей).

Примеры применяемых в данном способе растворов меднения, при соотношении компонентов, вес. %:

1. Медь сернокислая	0,4-3,6
Никель хлористый	0,4-3,6
Натр едкий	0,2-3,2
Калий натрий виннокислый	1,8-16,0
Натрий углекислый	0,3-2,4
Калий азотнокислый	0,2-1,6
Формалин (40% раствор)	1,2-9,0
Вода	95,5-82,4
2. Медь сернокислая	0,05-5,00
Натр едкий	0,08-3,00
Этилендиаминтетра- уксусной кислоты двунариевая соль	0,10-12,00
Натрий углекислый	0,5-10,00
Натрий фосфорно- кислый трехзамещен- ный	0,03-2,00
Никель хлористый	0,0001-0,80
Калий азотнокислый	0,20-1,50
Формалин (40% раствор)	0,1110-22,20
Вода	98,9289-43,50

Использование описанного способа позволяет:

1. Получить стабилизированное медное двухстороннее зеркальное покрытие как на поверхностях сложной формы, так и на плоских поверхностях, за счет дополнительного введения процесса стабилизации нанесения медного покрытия, которое предохраняет их от окисляющего воздействия внешней среды.

2. Улучшить процесс активации поверхности и уско-

рить металлизацию дополнительным введением процесса термостатирования изделия.

3. Позволяет получить зеркальные металлические покрытия, имеющие хорошую адгезию к наносимой поверхности, за счет применения низкоконцентрированных водных растворов хлорного олова и азотнокислого серебра.

4. Отражательная способность медных пленок, полученных по предлагаемому способу, в области длин волн 640-750 мм следующая:

а) со стороны медного покрытия стеклоизделия 81-84%;

б) со стороны прозрачной подложки стеклоизделия 82-86%.

5. Многократно использовать применяемый для активирования поверхности раствор азотнокислого серебра.

6. Изготовить термос, содержащий сосуд Дьюара, металлизированный недорогостоящим металлом (медью), который по своим теплоизоляционным свойствам не уступает термосу, содержащему сосуд Дьюара, металлизированный серебром. При этом вода, имеющая температуру $+95^{\circ}\text{C}$, заливаемая в термос, содержащий сосуд Дьюара объемом 0,25 л, при температуре внешней среды $+15^{\circ}\text{C}$ через 12 часов имеет температуру $+66^{\circ} - 70^{\circ}\text{C}$.

Формула изобретения

1. Способ нанесения медного покрытия на поверхность стекла путем сенсibilизации ее раствором хлористого олова, активирования раствором азотнокислого серебра и меднения при температуре раствора 30-65°C, отличающийся тем, что с целью повышения стабильности двухстороннего зеркального покрытия, сенсibilизацию осуществляют в 0,0005-0,007 вес.% водном растворе хлористого олова, активирование - в 0,005-0,15 вес.% растворе азотнокислого серебра при температуре поверхности 30-60°C, а после меднения поверхность стекла обрабатывают 0,0001-0,5 вес.% раствором стабилизатора.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что поверхность стекла обрабатывают раствором калия натрия виннокислого, натрия этилендиаминтетрауксуснокислого, этилендиаминтетрауксусной кислотой, формалином, триэтаноламином или пропиловым спиртом.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. ТУ II-7217 МС.302.000ТУ, 08.02.78.

2. Шалкаускас М.И. и др. Химическая металлизация пластмасс, "Химия", 1977, с.51-72, 95-101

Аннотация

Изобретение относится к стекольной и вакуумной промышленности, преимущественно при производстве товаров народного потребления, например, термосов.

Цель изобретения - повышение стабильности двухстороннего зеркального покрытия.

Поставленная цель достигается тем, что сенсibilизацию осуществляют в 0,0005-0,007 вес.% водном растворе хлористого олова, активирование - в 0,005-0,15 вес.% растворе азотнокислого серебра при температуре поверхности 30-60°C, а после меднения поверхности стекла обрабатывают 0,0001-0,5 вес.% раствором стабилизатора.

Изобретение может найти применение при металлизации стеклянных сосудов термоса Дьюара, а также при производстве радиоэлектронных приборов и рефлекторных ламп.

Předmět vynálezu

1. Způsob nanášení měděných vrstev na povrch skla jeho senzibilizací roztokem chloridu cínatého, aktivací roztokem dusičnanu stříbrného a pomědováním při teplotě roztoku 30 až 65 °C, vyznačující se tím, že za účelem zvýšení stability oboustranné zrcadlové vrstvy se senzibilizace provádí ve vodném roztoku o hmotnostní koncentraci 0,005 až 0,007 % aktivace v roztoku dusičnanu stříbrného o hmotnostní koncentraci 0,005 až 0,15 % při teplotě povrchu 30 až 60 °C a po pomědění se povrch skla zpracuje roztokem stabilizátoru o hmotnostní koncentraci 0,0001 až 0,5 %.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se povrch skla zpracovává roztokem vinanu sodno-draselného, sodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové, kyseliny ethylendiamin-tetraoctové, formalínem, triethanolaminem nebo propylalkoholem.