



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900522890
Data Deposito	04/06/1996
Data Pubblicazione	04/12/1997

Priorità	95 11691.9
Nazione Priorità	GB
Data Deposito Priorità	

Priorità	95 14190.9
Nazione Priorità	GB
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	03	C		

Titolo

PANNELLO DI VETRATURA AVENTE PROPRIETA' DI SCHERMATURA SOLARE E PROCEDIMENTO PER FABBRICARE DETTO PANNELLO.
--

DESCRIZIONE

Cas 4162

dell'INVENZIONE INDUSTRIALE avente per titolo:

Lazare

**"PANNELLO DI VETRATURA AVENTE PROPRIETA' DI
SCHERMATURA SOLARE E PROCEDIMENTO PER
FABBRICARE DETTO PANNELLO"**

della GLAVERBEL, società di nazionalità belga, con sede in
Bruxelles (Belgio), 166 Chaussée de la Hulpe.

DOMANDA DEPOSITATA IL 4 GIU. 1996 TO 96A000478

La presente invenzione riguarda un pannello di vetratura
avente proprietà di schermatura solare ed un procedimento
per fabbricare detto pannello.

Pannelli di vetratura di controllo della radiazione solare
trasparenti e riflettenti sono diventati per gli architetti un
utile materiale da impiegare per le facciate esterne di
edifici. Detti pannelli hanno qualità estetiche nel riflettere
l'ambiente circostante e, essendo disponibili in un certo
numero di colori, nel fornire un'opportunità ornamentale.
Detti pannelli hanno anche vantaggi tecnici fornendo agli
occupanti di un edificio protezione contro la radiazione
solare mediante riflessione e/o assorbimento ed eliminando
gli effetti di abbagliamento di luce solare intensa, dando un
effettivo schermo contro l'abbagliamento, aumentando il
conforto visivo e riducendo la fatica dell'occhio.

Da un punto di vista tecnico, si desidera che il pannello

UFFICIO
ING. P. GUAZZO
BREVETTI

di vetratura non lasci passare una proporzione troppo grande di radiazione solare incidente totale in modo che l'interno dell'edificio non diventi surriscaldato con il tempo soleggiato. La trasmissione di radiazione solare incidente totale può essere espressa in termini del "fattore solare". Come qui usato, il termine "fattore solare" significa la somma dell'energia totale trasmessa direttamente e dell'energia che è assorbita e di nuovo irradiata sul lato opposto alla sorgente di energia, come proporzione dell'energia radiante totale incidente sul vetro rivestito.

Un'altra importante applicazione di pannelli di vetratura di controllo della radiazione solare trasparenti e riflettenti è nei finestrini dei veicoli, in particolare per autoveicoli o carrozze ferroviarie, in cui l'obiettivo è proteggere gli occupanti del veicolo dalla radiazione solare. In questo caso il fattore di energia principale da considerare è l'energia totale trasmessa direttamente (TE), poiché l'energia che è assorbita internamente e di nuovo irradiata (AE) è dissipata dal movimento del veicolo. Lo scopo essenziale del pannello del veicolo è quindi quello di avere un basso fattore TE.

Le proprietà del substrato rivestito qui discusse sono basate sulle definizioni standard della Commissione Internazionale dell'Illuminazione - Commission Internationale de l'Eclairage ("CIE").

Gli illuminanti standard qui indicati sono l'Illuminante

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

C e Illuminante A della CIE. L'illuminante C rappresenta la luce diurna media avente una temperatura di colore di 6700°K. L'illuminante A rappresenta la radiazione di un radiatore Planck ad una temperatura di circa 2856°K.

La "trasmittanza luminosa" (TL) è il flusso luminoso trasmesso attraverso un substrato come percentuale del flusso luminoso incidente.

La "riflettanza luminosa" (RL) è il flusso luminoso riflesso da un substrato come percentuale del flusso luminoso incidente.

La "selettività" di un substrato rivestito da usare in un pannello di vetratura di un edificio è il rapporto tra la trasmittanza luminosa e il fattore solare (TL/FS).

La "purezza" (ρ) del colore del substrato si riferisce alla purezza di eccitazione misurata con l'Illuminante C. E' espressa secondo una scala lineare su cui una sorgente di luce bianca definita ha una purezza zero e il colore puro ha una purezza del 100 % . La purezza del substrato rivestito è misurata dal lato opposto al lato rivestito.

Il termine "indice di rifrazione" (n) è definito in CIE International Lighting Vocabulary, 1987, pagina 138.

La "lunghezza d'onda dominante" (λ_D) è la lunghezza d'onda di picco nell'intervallo trasmesso o riflesso dal substrato rivestito.

L'"emissività" (ϵ) è il rapporto tra l'energia emessa da

Ing. P. GLAZZO
BREVETTI

una data superficie ad una data temperatura e quella di un emettitore perfetto (corpo nero con emissività di 1,0) alla stessa temperatura.

Sono note varie tecniche per formare rivestimenti su un substrato vetroso, compresa la pirolisi. La pirolisi generalmente ha il vantaggio di produrre un rivestimento robusto, che esclude la necessità di uno strato di protezione. I rivestimenti formati per pirolisi hanno proprietà durature di resistenza all'abrasione e alla corrosione. Si crede che questo sia dovuto in particolare al fatto che il procedimento implica il deposito di materiale di rivestimento su un substrato che è caldo. La pirolisi è anche generalmente più economica di procedimenti di rivestimento alternativi quali nebulizzazione catodica (sputtering), in particolare in termini di investimenti negli impianti. Il deposito di rivestimenti con altri procedimenti, per esempio mediante nebulizzazione catodica, porta a prodotti con proprietà molto diverse, in particolare una minore resistenza all'abrasione e occasionalmente un diverso indice di rifrazione.

E' stata proposta un'ampia varietà di materiali di rivestimento per pannelli di vetratura e per parecchie proprietà diverse desiderate per la vetratura. E' stato ampiamente usato ossido di stagno, SnO_2 , spesso in combinazione con altri materiali quali altri ossidi metallici.

Il brevetto britannico GB 1455148 insegna un metodo

Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

per formare piroliticamente un rivestimento di uno o più ossidi su un substrato, principalmente spruzzando composti di un metallo o silicio, in modo da modificare la trasmissione luminosa e/o la riflessione luminosa del substrato, o da impartire proprietà antistatiche o di conduzione dell'elettricità. I suoi esempi di ossidi specifici comprendono ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , TiO_2 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , SiO_2 e loro miscele. L'ossido di stagno (SnO_2) è visto come vantaggioso a causa della sua durezza e della sua possibilità di avere proprietà antistatiche o di conduzione dell'elettricità. Il brevetto britannico 2 078 213 riguarda un metodo di spruzzatura sequenziale per formare piroliticamente un rivestimento su un supporto vetroso e riguarda in particolare ossido di stagno o ossido di indio come costituenti principali del rivestimento. Quando il suo precursore del rivestimento metallico è cloruro di stagno, questo è vantaggiosamente drogato con un precursore scelto fra bifluoruro di ammonio e cloruro di antimonio per aumentare la conduttività elettrica del rivestimento.

E' anche noto che quando si forma un rivestimento di ossido di stagno per pirolisi di $SnCl_4$, la presenza di un drogante quale cloruro di antimonio $SbCl_5$, miscelato direttamente con il cloruro di stagno $SnCl_4$ migliora l'assorbimento e la riflessione di parte della radiazione solare nel vicino infrarosso.

Inc. P. GAZZANO
BREVETTI

Uno scopo della presente invenzione è fornire un pannello di vetratura formato piroliticamente avente proprietà di schermatura solare.

Abbiamo scoperto che questo ed altri utili obiettivi possono venire ottenuti utilizzando deposizione chimica in fase vapore (CVD) per applicare un rivestimento pirolitico comprendente ossidi di stagno e di antimonio in un rapporto relativo specifico.

Così, secondo un primo aspetto della presente invenzione, viene fornito un pannello di vetratura comprendente un substrato vetroso che porta uno strato di rivestimento di ossido di stagno/antimonio contenente stagno e antimonio in un rapporto molare Sb/Sn da 0,01 a 0,5, detto strato di rivestimento essendo stato formato piroliticamente con deposizione chimica in fase vapore il substrato così rivestito avendo un fattore solare FS inferiore al 70 % .

Il substrato è preferibilmente sotto forma di un nastro di materiale vetroso, quale vetro o qualche altro materiale rigido trasparente. Tenuto conto della proporzione di radiazione solare incidente che è assorbita dal pannello di vetratura, in particolare in ambienti in cui il pannello è esposto a radiazione solare forte o per lungo tempo, si ha un effetto riscaldante sul pannello di vetro che può richiedere che il substrato di vetro sia sottoposto successivamente ad un procedimento di indurimento. Tuttavia, la durezza del

U. I.
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

rivestimento permette che il pannello di vetratura venga montato con la faccia rivestita all'esterno, riducendo in questo modo l'effetto di riscaldamento.

Preferibilmente il substrato è vetro bianco, anche se l'invenzione si estende anche all'uso di vetro colorato come substrato.

Il rapporto molare Sb/Sn nello strato di rivestimento è preferibilmente almeno 0,03, più preferibilmente almeno 0,05. Questo aiuta ad assicurare un alto livello di assorbimento. D'altra parte detto rapporto è preferibilmente inferiore a 0,21, allo scopo di ottenere un alto livello di trasmittanza luminosa (TL). Più preferibilmente il rapporto è inferiore a 0,15, poiché al di sopra di questo livello lo strato di rivestimento mostra un livello di assorbimento indebitamente alto, unito a scarsa selettività.

UFF
Ing. P. GLIAZZO
BREVETTI

Substrati rivestiti secondo l'invenzione offrono il vantaggio di una riflettanza luminosa (RL) inferiore all'11%. Questo basso livello di riflessione in un pannello di vetratura di un edificio è molto favorito dagli architetti. Esso evita che i pannelli creino abbagliamento in prossimità dell'edificio.

Può essere utile impedire l'interazione fra il vetro del substrato e lo strato di rivestimento di ossido di stagno/antimonio. Come esempio, si è trovato che nella formazione pirolitica di un rivestimento di ossido di stagno

da cloruro di stagno su un substrato di vetro calcio-sodico, il cloruro di sodio tende a venire incorporato nel rivestimento come risultato di reazione del vetro con il materiale precursore del rivestimento o con i suoi prodotti di reazione, e questo provoca nebulosità nel rivestimento.

Così, uno strato di rivestimento intermedio che riduce la nebulosità è preferibilmente disposto fra il substrato e lo strato di rivestimento di ossido di stagno/antimonio. Lo strato che riduce la nebulosità può essere formato piroliticamente in uno stato ossidato in modo incompleto mettendo a contatto il substrato in una camera di formazione di un rivestimento inferiore con materiale precursore del rivestimento inferiore in presenza di ossigeno in quantità insufficiente per completare l'ossidazione del materiale del rivestimento inferiore sul substrato. L'espressione "materiale ossidato in modo incompleto" è qui usata per indicare un vero sub-ossido, cioè un ossido di uno stato di valenza inferiore di un elemento multivalente (per esempio VO_2 o TiO), ed anche per indicare un materiale ossidico che contiene lacune di ossigeno nella sua struttura: un esempio di quest'ultimo materiale è SiO_x in cui x è inferiore a 2, che può avere la struttura generale di SiO_2 però ha una certa proporzione di lacune che sarebbero riempite con ossigeno nel biossido.

Preferiamo che lo strato di rivestimento che riduce la

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

nebulosità comprenda un ossido di silicio avente uno spessore geometrico di circa 100 nm. La presenza di un rivestimento inferiore di ossido di silicio su vetro calcio-sodico ha il particolare beneficio di impedire la migrazione di ioni sodio dal vetro, per diffusione o in altro modo, nello strato di rivestimento di ossido di stagno/antimonio, durante la formazione di quello strato superiore o durante un trattamento successivo a temperatura elevata.

In una variante, lo strato di rivestimento inferiore può essere costituito come un rivestimento "anti-riflessione" come per esempio uno strato di alluminio/vanadio ossidato come descritto nella descrizione di brevetto britannico 2 248 243.

I pannelli di vetratura secondo l'invenzione hanno un fattore solare inferiore al 70 %, preferibilmente inferiore al 60 % e in alcuni esempi preferibilmente inferiore al 50 % : La preferenza per un fattore solare inferiore al 60 % sorge quando i pannelli secondo l'invenzione sono disposti con il lato rivestito rivolto verso l'esterno, cioè rivolto verso la sorgente di energia. Generalmente, questo posizionamento porta ad un fattore solare migliorato in confronto con il posizionamento del pannello con il lato rivestito sul lato lontano dalla sorgente di energia. La necessità di un fattore solare inferiore al 50 % sorge per edifici in parti del mondo con alti livelli di energia solare. Per tettucci trasparenti di

UFFICIO
ING. P. GUAZZO
BREVETTI

veicoli può essere desiderabile un fattore solare inferiore.

L'impiego di vetro colorato è un modo di fornire un fattore solare inferiore, ed è comunemente utilizzato sia nel vetro per edifici che nel vetro per veicoli. Confrontando l'efficacia di strati di rivestimento è quindi necessario tener conto di eventuali differenze fra i tipi di vetro sul quale sono depositati i rispettivi rivestimenti. Così un esempio di un rivestimento secondo l'invenzione su vetro bianco dava un fattore solare del 63 %, mentre un rivestimento equivalente su un vetro colorato verde dava un fattore solare del 44,5 %.

Si desidera anche che il pannello di vetratura trasmetta anche una ragionevole proporzione di luce visibile per permettere l'illuminazione naturale dell'interno dell'edificio o del veicolo e per permettere agli occupanti di vedere fuori. Così è desiderabile aumentare la selettività del rivestimento, cioè aumentare il rapporto tra la trasmittanza e il fattore solare. In effetti si preferisce che la selettività sia la più alta possibile.

In generale si preferisce che la trasmittanza luminosa (TL) del pannello secondo l'invenzione sia fra il 40 e il 65%. Tuttavia, un pannello avente una trasmittanza luminosa al di sotto del 40 % può venire usato come un pannello per la costruzione di tetti, per esempio come un tettuccio di un veicolo.

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

Preferibilmente, il rivestimento di ossido di stagno/antimonio ha uno spessore fra 100 e 500 nm. Strati spessi di ossido di stagno/antimonio, in particolare strati aventi un basso rapporto molare Sb/Sn, possono fornire un pannello di vetratura con la combinazione vantaggiosa di un basso fattore solare (FS) e bassa emissività. Un altro modo di ottenere questa combinazione è depositare sullo strato di ossido di stagno/antimonio dell'invenzione uno strato a bassa emissività di ossido di stagno drogato, per esempio ossido di stagno drogato con fluoro. Tuttavia questo è svantaggioso nel senso che rende necessaria la deposizione di uno strato supplementare, che è costoso e richiede tempo.

In principio, un altro modo di fornire una combinazione di basso fattore solare e bassa emissività potrebbe essere quello di formare uno strato di ossido di stagno/antimonio contenente un agente drogante quale fluoro. Per esempio il brevetto britannico 2 200 139 descrive un procedimento per formare un rivestimento pirolitico di ossido di stagno nebulizzando una soluzione che oltre al precursore dello stagno contiene composti che daranno origine al rivestimento che contiene fluoro e almeno uno fra antimonio, arsenico, vanadio, cobalto, zinco, cadmio, tungsteno, tellurio e manganese.

In questo modo per esempio si potrebbe formare un rivestimento con reagenti contenenti stagno, antimonio e

UFFICIO
Ing. P. G. AZO
BREVETTI

fluoro nei rapporti $Sb/Sn = 0,028$, $F/Sn = 0,04$. Tuttavia abbiamo scoperto che la presenza di fluoro ha lo svantaggio apparente di impedire l'incorporazione di antimonio nel rivestimento invece di ridurre efficacemente l'emissività. Per esempio reagenti contenenti antimonio e stagno nel rapporto $Sb/Sn = 0,028$ davano un rivestimento con un rapporto Sb/Sn di circa 0,057, mentre gli stessi reagenti più un reagente contenente fluoro in una quantità tale che $F/Sn = 0,04$ davano un rivestimento con un rapporto Sb/Sn di circa 0,038.

L'invenzione di conseguenza presenta il vantaggio di fornire simultaneamente un fattore solare (FS) al di sotto del 60 %, un'emissività inferiore a 0,4 (preferibilmente inferiore a 0,3) e una trasmittanza luminosa (TL) di oltre il 60 %. Così il prodotto rivestito adempie due importanti funzioni. In inverno mantiene il calore nell'edificio, a causa della sua bassa emissività. In estate contrasta il passaggio di calore solare nell'edificio - così evita surriscaldamento all'interno dell'edificio, grazie al suo basso fattore solare. Questo viene specialmente ottenuto per rivestimenti aventi un rapporto Sb/Sn fra 0,01 e 0,12, in particolare da 0,03 a 0,07, e uno spessore fra 100 e 500 nm, per esempio fra 250 e 450 nm.

Preferibilmente lo strato di rivestimento di ossido di stagno/antimonio è uno strato di rivestimento esposto e il pannello di vetratura comprende solo tale strato di

UFFICIO
ING. P. GUAZZO
BREVETTI

rivestimento di ossido di stagno/antimonio.

Tuttavia, è possibile fornire uno o più ulteriori strati di rivestimento, sia per pirolisi che con altri metodi di rivestimento, per ottenere certe qualità ottiche desiderate. Si noterà tuttavia che lo strato di ossido di stagno/antimonio, quando applicato per pirolisi, ha una durezza meccanica e una resistenza chimica sufficienti per servire in modo adatto come strato esposto.

I pannelli secondo l'invenzione possono essere installati in insiemi di vetratura singoli o multipli. Anche se la superficie rivestita del pannello può essere la superficie interna del pannello di vetratura esterno in modo tale che la superficie rivestita non sia esposta alle condizioni ambientali che altrimenti potrebbero ridurre più rapidamente la vita per sporcizia, danno fisico e/o ossidazione, rivestimenti prodotti per pirolisi generalmente hanno una resistenza meccanica maggiore dei rivestimenti prodotti con altri procedimenti ed essi possono quindi essere esposti all'atmosfera. I pannelli secondo l'invenzione possono utilmente essere usati in strutture di vetro laminate, per esempio dove la superficie rivestita è la superficie interna del laminato esterno.

Secondo un altro aspetto dell'invenzione, viene fornito un procedimento per formare un pannello di vetratura comprendente la deposizione chimica in fase vapore di uno

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

strato di ossido di stagno/antimonio da una miscela di reagenti su un substrato vetroso, detta miscela di reagenti comprendendo una sorgente di stagno e una sorgente di antimonio, il rapporto molare Sb/Sn in detta miscela essendo fra 0,01 e 0,5, il substrato così rivestito avendo un fattore solare FS inferiore al 70 %.

Quando si desidera fabbricare vetro piano rivestito piroliticamente, è meglio farlo quando il vetro è appena formato. Questo modo di procedere ha benefici economici per il fatto che non è necessario riscaldare il vetro perché avvengano le reazioni pirolitiche, ed ha anche vantaggi in termini di qualità del rivestimento, poiché si garantisce che la superficie del vetro sia nella condizione originaria. Preferibilmente, quindi, materiale precursore del rivestimento viene portato a contatto con una faccia superiore di un substrato di vetro caldo costituito da vetro piano appena formato.

Così, i pannelli di vetratura secondo l'invenzione possono essere fabbricati nel modo seguente. Ogni fase del rivestimento pirolitico può essere realizzata ad una temperatura di almeno 400°C, idealmente fra 550°C e 750°C: I rivestimenti possono essere formati su una lastra di vetro che si muove in un forno a tunnel o su un nastro di vetro durante la formazione, mentre è ancora caldo. I rivestimenti possono essere formati all'interno del forno di ricottura che

UFF.
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

segue il dispositivo di formazione del nastro di vetro o all'interno della vasca di galleggiamento sulla faccia superiore del nastro di vetro mentre quest'ultimo galleggia su un bagno di stagno fuso.

Gli strati di rivestimento sono applicati al substrato mediante deposizione chimica in fase vapore (CVD). Questo è un procedimento particolarmente vantaggioso poiché fornisce rivestimenti di spessore e composizione regolari, detta uniformità del rivestimento essendo particolarmente importante quando il prodotto deve coprire un'ampia superficie. La tecnica CVD offre molti vantaggi rispetto ai metodi di pirolisi che usano liquidi nebulizzati come materiali reagenti. Con detti procedimenti a nebulizzazione è difficile sia controllare il procedimento di vaporizzazione sia ottenere una buona uniformità di spessore del rivestimento. Inoltre, la pirolisi di liquidi nebulizzati è essenzialmente limitata alla fabbricazione di rivestimenti di ossido, quali SnO_2 e TiO_2 . E' anche difficile ottenere rivestimenti multistrati usando liquidi nebulizzati poiché ogni deposizione di un rivestimento produce un raffreddamento significativo del substrato. Inoltre, la deposizione chimica in fase vapore è più economica in termini di materie prime, portando ad uno spreco inferiore.

Il prodotto con un rivestimento ottenuto per CVD è fisicamente diverso da quelli con rivestimenti ottenuti per

UFFICIO
ING. P. GUAZZO
BREVETTI

nebulizzazione. In particolare un rivestimento ottenuto per nebulizzazione mantiene tracce delle goccioline nebulizzate e del percorso della pistola di nebulizzazione, ciò che non avviene con la tecnica CVD.

Per formare ogni rivestimento, il substrato è portato a contatto, in una camera di rivestimento, con un mezzo gassoso comprendente la miscela di reagenti nella fase gassosa. La camera di rivestimento è alimentata con il gas di reazione attraverso uno o più ugelli, la lunghezza dei quali è almeno uguale alla larghezza da rivestire.

Procedimenti e dispositivi per formare detto rivestimento sono descritti per esempio nel brevetto francese N. 2348166 (BFG Glassgroup) o nella domanda di brevetto francese 2648453 A1 (Glaverbel). Questi procedimenti e dispositivi portano alla formazione di rivestimenti particolarmente resistenti con proprietà ottiche vantaggiose.

UFFICIO
ING. P. GUAZZO
BREVETTI

Per formare i rivestimenti di ossido di stagno/antimonio, vengono usati due ugelli successivi. La miscela di reagenti comprendente le sorgenti di stagno e antimonio viene fornita al primo ugello. Quando questa miscela comprende cloruri che sono liquidi a temperatura ambiente, essa viene vaporizzata in una corrente di gas di trasporto anidro ad una temperatura elevata. La vaporizzazione è facilitata dall'atomizzazione di questi reagenti nel gas di trasporto. Per produrre gli ossidi, i cloruri sono portati in presenza di

vapore acqueo condotto al secondo ugello. Il vapore acqueo è surriscaldato e viene anch'esso iniettato in un gas di trasporto.

Vantaggiosamente viene usato azoto come gas di trasporto sostanzialmente inerte. L'azoto è sufficientemente inerte per gli scopi previsti, ed è poco costoso in confronto ai gas nobili.

Rivestimenti inferiori di ossido di silicio SiO_2 o SiO_x possono essere depositati da silano SiH_4 e ossigeno in accordo con le descrizioni dei brevetti britannici GB 2234264 e GB 2247691.

Se un substrato di vetro che porta un rivestimento ossidato in modo incompleto è esposto ad un'atmosfera ossidante per un periodo di tempo sufficientemente lungo, ci si può aspettare che il rivestimento tenda a diventare completamente ossidato cosicchè le sue proprietà desiderate vengano perse. Quindi, sopra detto rivestimento inferiore si applica lo strato di rivestimento di ossido di stagno/antimonio mentre il rivestimento inferiore è ancora in uno stato non completamente ossidato, e mentre il substrato è ancora caldo in modo da mantenere detto rivestimento inferiore in uno stato di ossidazione incompleta. Il tempo durante il quale il substrato di vetro appena munito del rivestimento inferiore può essere esposto ad un'atmosfera ossidante quale aria e prima di applicare il rivestimento

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

superiore su quello inferiore, senza danneggiare le proprietà di questo, dipenderà dalla temperatura del vetro durante tale esposizione e dalla natura del rivestimento inferiore.

Vantaggiosamente, detta camera di formazione del rivestimento inferiore è circondata da un'atmosfera riducente. L'adozione di questa caratteristica aiuta ad impedire che l'ossigeno ambientale entri nella camera di formazione del rivestimento inferiore e analogamente permette un controllo migliore delle condizioni di ossidazione all'interno di detta camera di formazione del rivestimento inferiore.

L'ossigeno richiesto per le reazioni di formazione del rivestimento inferiore può essere fornito come ossigeno puro, però ciò aggiunge costi non necessari, ed è pertanto preferibile fornire aria alla camera di rivestimento inferiore per introdurvi ossigeno.

Si noterà che il rapporto molare di Sb/Sn che è desiderabile nella miscela di reazione non sempre corrisponde al rapporto che è desiderabile per lo strato di rivestimento di stagno/antimonio.

Preferibilmente la sorgente di stagno è scelta fra SnCl_4 , monobutiltriclorostagno ("MBTC") e loro miscele. La sorgente di antimonio può essere scelta fra SbCl_5 , SbCl_3 , composti organici di antimonio e loro miscele. Esempi di materiali di sorgente adatti sono $\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$,

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

$\text{Cl}_{1.7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1.3}$, $\text{Cl}_2\text{SbOCHClCH}_3$, $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{CHCH}_3\text{Cl}$
e $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

L'invenzione verrà ora descritta più nei particolari, con riferimento ai seguenti esempi non limitativi.

Negli Esempi il rapporto molare Sb/Sn negli strati di rivestimento venne determinato con una tecnica di analisi ai raggi X in cui veniva confrontato il numero di conteggi di raggi X dei rispettivi elementi. Anche se questa tecnica non è precisa come se fosse eseguita una calibrazione mediante dosaggio chimico, la similarità di antimonio e stagno significa che essi rispondono in modo simile ai raggi X. Il rapporto del numero misurato di conteggi osservati dei rispettivi elementi fornisce quindi una buona approssimazione del loro rapporto molare.

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

Venne usato vetro colorato piuttosto che vetro bianco come indicato in alcuni degli Esempi. Le proprietà dei rispettivi tipi di vetro colorato sono rappresentate nella Tabella 1 che segue. In tutti i casi le proprietà vennero misurate su campioni di vetro aventi uno spessore di 4 mm, questo essendo lo spessore di vetro usato in tutti gli esempi eccetto gli Esempi da 1 a 7 (per cui gli spessori sono rappresentati nella Tabella 2). Gli acronimi nelle intestazioni di questa e delle altre tabelle seguenti (TL, TE, ecc.) hanno i significati sopra descritti.

Per quanto riguarda il calcolo del fattore solare, si deve

notare che per le trasmittanze luminose (TL) al disotto del 60 % l'effetto della bassa emissività non è trascurabile e deve esser preso in considerazione: al diminuire dell'emissività, altrettanto fa il fattore solare.

Tabella 1

Tipo di vetro	Verde A	Verde B	Grigio	Grigio medio	Grigio scuro
λD in trasmissione (nm) [Illuminante: C/A]	505.4/508.5	504.9/508.4	470.1/493.9	493.2/502.7	478.9/502.7
Purezza (%)	2.9/3.4	2.1/2.5	1.5/0.8	5.6/5.1	2.6/1.8
TL (%) [Illuminante: C/A]	72.66/71.12	78.44/77.20	55.65/55.56	36.80/35.76	22.41/22.30
TE (%) (CIE)	44.0	52.3	56.9	25.9	31.11
FS (%) dal lato rivestito (CIE)	56.8	62.9	66.3	43.4	47.3
TL/FS [Illuminante: C]	1.28	1.25	0.84	0.85	0.47

Esempio 1

Un vetro "float" calcio-sodico bianco avanzante ad una velocità di 7 metri al minuto in una camera di galleggiamento fu rivestito con un rivestimento inferiore in una stazione di rivestimento collocata in un punto lungo la camera di galleggiamento dove il vetro era ad una temperatura di circa 700°C. La linea di alimentazione alimentata con azoto, in essa fu introdotto silano con una pressione parziale dello 0,25 % e fu introdotto ossigeno con una pressione parziale dello 0,5 % (rapporto 0,5). Si ottenne un rivestimento di ossido di silicio SiO₂ avente uno spessore

Dr.
ING. P. GLIAZZO
CREVETTI

di 100 nm.

Il substrato munito del rivestimento inferiore, avente uno spessore di 6 mm, fu poi subito rivestito per pirolisi mediante CVD usando un'apparecchiatura di rivestimento comprendente due ugelli in successione. Fu usato un reagente comprendente una miscela di SnCl_4 come una sorgente di stagno e SbCl_5 come sorgente di antimonio. Il rapporto molare Sb/Sn nella miscela era di circa 0,2. La miscela di reagenti fu vaporizzata in una corrente di gas di azoto anidro a circa 600°C e fu introdotta nel primo ugello. La vaporizzazione fu facilitata dalla atomizzazione di questi reagenti nel gas di trasporto. Nel secondo ugello fu introdotto vapore acqueo surriscaldato. Il vapore acqueo fu riscaldato a circa 600°C e fu anch'esso iniettato in un gas di trasporto, che era aria riscaldata a circa 600°C . La portata del gas (gas di trasporto + reagente) in ogni ugello era $1 \text{ m}^3/\text{cm}$ di larghezza del substrato per ora, alla temperatura di lavoro.

Si continuò il procedimento di rivestimento fino a che lo spessore geometrico del rivestimento di ossido di stagno/antimonio applicato superiormente sul substrato munito del rivestimento inferiore non fu 185 nm.

Esempi da 2 a 7

Negli Esempi da 2 a 7, si seguì la procedura dell'Esempio 1 ma con variazioni in parametri come la

UFF
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

miscela di reagenti, la presenza o assenza di un ossido di rivestimento inferiore, il rapporto di Sb/Sn nel rivestimento e nella miscela di reagenti e lo spessore del substrato vetroso. Per esempio, in confronto all'Esempio 1, nell'Esempio 2 non fu applicato nessun rivestimento inferiore e lo strato di rivestimento di ossido di stagno/antimonio aveva uno spessore di 210 nm. Le miscele di reagenti erano le seguenti:

Esempi 2 e 3: la stessa dell'esempio 1 (ma con una concentrazione inferiore della miscela di reagenti nel gas di trasporto dell'Esempio 3);

Esempio 4: MBTC e $\text{Cl}_{1,7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1,3}$;

Esempio 5: MBTC e $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{CHCH}_3\text{Cl}$;

Esempio 6: MBTC e $\text{Cl}_2\text{SbOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$;

Esempio 7: MBTC e SbCl_3 .

Le variazioni nei parametri operativi per gli Esempi da 1 a 7 ed i risultati ottenuti sono forniti nella Tabella 2 che segue.

I pannelli di vetratura secondo gli Esempi da 3 a 7 avevano un gradevole colore blu in trasmissione: la lunghezza d'onda dominante in trasmissione nella lunghezza d'onda visibile era compresa nella gamma tra 470 e 490 nm.

L'Esempio 6 fornì un pannello di vetratura con la combinazione di un basso fattore solare FS e bassa emissività.

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

In una variante dell'Esempio 6, il rivestimento inferiore di SiO_2 fu sostituito da un rivestimento inferiore antiriflesso di ossido di silicio SiO_x secondo il procedimento del brevetto Britannico 2247691. In un'altra variante il rivestimento inferiore di SiO_2 fu sostituito da uno strato di alluminio/vanadio ossidati secondo il brevetto britannico 2248243. In queste varianti il pannello di vetratura non aveva un aspetto purpureo in riflessione dal lato non rivestito.

Esempio 8

Vetro "float" colorato "verde A" avanzante ad una velocità di 7 metri al minuto in una camera di galleggiamento fu munito di un rivestimento inferiore in una stazione di rivestimento collocata in un punto lungo la camera di galleggiamento dove il vetro era ad una temperatura di circa 700°C . La linea di alimentazione fu alimentata con azoto, in essa fu introdotto silano con una pressione parziale dello 0,2 % e fu introdotto ossigeno con una pressione parziale dello 0,5 % (rapporto 0,55). Si ottenne un rivestimento di ossido di silicio SiO_x , con x approssimativamente uguale a 1,8, con un indice di rifrazione di circa 1,7. Lo spessore del rivestimento era 40 nm.

Il substrato munito del rivestimento inferiore, avente uno spessore di 4 μm , fu poi rivestito per pirolisi mediante

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

CVD. Fu usato un reagente comprendente una miscela di MBTC come sorgente di stagno e $\text{Cl}_{1,7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1,3}$ come sorgente di antimonio. Il rapporto molare Sb/Sn nella miscela era di circa 0,195 (rapporto tra le masse 0,2). La miscela di reagenti fu vaporizzata in una corrente di aria anidra a circa 200°C e, introdotta in corrispondenza dell'ugello. La vaporizzazione fu facilitata dall'atomizzazione di quei reagenti nel gas di trasporto. Fu poi introdotto vapore acqueo surriscaldato, riscaldato a circa 200°C.

Si continuò il procedimento di rivestimento finché lo spessore geometrico del rivestimento di ossido di stagno/antimonio applicato superiormente sul substrato munito del rivestimento inferiore non fu 120 nm.

Esempi da 9 a 14

Negli Esempi da 9 a 14 si seguì la procedura dell'Esempio 8 ma con variazioni, come illustrato nella Tabella allegata, in parametri come lo spessore del rivestimento inferiore, il rapporto di Sb/Sn nel rivestimento e nella miscela di reazione, lo spessore dello strato di rivestimento di ossido di stagno/antimonio ed il colore del vetro. I risultati degli Esempi da 8 a 14 sono riportati nella Tabella 3.

I pannelli di vetratura secondo gli Esempi da 9 a 14 avevano un gradevole colore blu in trasmissione, la

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
DREVETTI

lunghezza d'onda dominante in trasmissione nella lunghezza d'onda visibile essendo compresa nella gamma tra 470 e 490 nm (Illuminante C).

In una variante dell'Esempio 9 in cui il vetro Verde A fu sostituito da vetro Grigio Medio, la trasmittanza luminosa risultante (TL) fu il 20 %, la riflettanza luminosa (RL) fu il 10 % e la trasmissione di energia (TE) fu il 15 %.

Esempi da 15 a 30

La procedura dell'Esempio 1 fu seguita per ulteriori Esempi da 15 a 30 con variazioni nella miscela di reagenti, nel colore e spessore del substrato vetroso, nello spessore dell'ossido del rivestimento inferiore, e nel rapporto di Sb/Sn nella miscela di reagenti e nel rivestimento. Per gli Esempi da 15 a 22 la miscela di reagenti era MBTC e $\text{Cl}_{1,7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1,3}$, senza acido trifluoroacetico, mentre per gli Esempi da 23 a 30 la miscela di reagenti era MBTC e $\text{Cl}_{1,7}\text{Sb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{1,3}$ con acido trifluoroacetico. Il rapporto F/Sn nella miscela di reagenti per questi Esempi era 0,04.

Le variazioni nei parametri operativi ed i risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 4 allegata per gli Esempi da 15 a 22 e nella Tabella 5 allegata per gli Esempi da 23 a 30. L'ossido di silicio SiO_x usato negli Esempi da 15 a 30 aveva un valore di x all'incirca uguale a 1,8.

UFFICIO
ING. P. GUAZZO
BREVETTI

Tabella 2

Esempio	1	2	3	4	5	6	7
Spessore dell'ossido di stagno/antimonio (nm)	185	210	105	120	105	445	110
Ossido di rivestimento inferiore	SiO ₂	assente	assente	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
Spessore del rivestimento inferiore (nm)	100	0	0	70	70	70	70
Rapporto Sb/Sn nel rivestimento	0.48	0.48	0.46	0.19	0.15	0.06	0.18
Rapporto Sb/Sn nei reagenti	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.10	0.20
Nebulosità (%)	0.07	2.09	4.30 a 7.01	basso	basso	basso	basso
TL (%)	45.7	44.3	65.5	51.0	61.6	47.5	55.0
RL (%) (lato rivestito)	9.0	12.0	18.8	12.0	11.7	6.6	13.7
FS (%) (lato rivestito) (CIE)	55.3	56.9	66.0	58.4	62.2	47.2	59.6
TL/FS	0.83	0.78	0.99	0.87	0.99	1.01	0.92
λ_D in trasmissione (nm)	587.5	560	480.1	478.8	481.0	483.0	479.3
Purezza di colore in trasmissione (%)	3.4	3.9	4.9	11.5	8.7	8.0	10.3
λ_D in riflessione dal lato rivestito (nm)	472.3	494.5	575.3	579.5	577.6	490.0	577.0
Purezza di colore (%) in riflessione dal lato rivestito	36.9	7.0	19.1	35.0	35.2	6.0	33.1
Emissività	>0.7	>0.7	>0.7	0.84	0.71	0.25	0.79
Spessore del vetro (mm)	6	6	6	5	5	5	5

UFFICIO
ING. P. GUAZZO
BREVETTI

Tabella 3

Esempio	8	9	10	11	12	13	14
Spessore dell'ossido di stagno/antimonio (nm)	120	120	320	470	470	320	470
Ossido di rivestimento inferiore	SiO ₂						
Spessore del rivestimento inferiore (nm)	40	70	40	40	40	40	40
Rapporto Sb/Sn nel rivestimento	0.10	0.18	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Rapporto Sb/Sn nei reagenti	0.07	0.20	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
Nebulosità (%)	0.36	0.1	1.0	1.8	1.3	1.0	1.8
TL (%) [Illuminante A/Illuminante C]	53/55	39/20	31/32	31/32	9/9	40/41	36 [A]
RL (%) (lato rivestito) [Illuminante A/C]	9/10	11/11	7/7	7/7	7/7	8/7	7 [A]
RL (%) (lato non rivestito) [Illuminante C]	8	8	6	6	5	7	-
TE (%) (CIE)	31	25	25	18	9	21	27
FS (%) lato rivestito (CIE)	45	41	41	36	29	39	43
TL/FS	1.2/1.2	0.95/0.98	0.76/0.78	0.86/0.39	0.31/0.31	1.02/1.05	5.4 [A]
λ_D in trasmissione (nm)	505.5/498.6	497.2/487.0	494.8/481.9	497.2/487.2	494.2/480.0	501.0/491.6	493.4 [A]
Purezza di colore in trasmissione (%)	4.4/4.2	6.2/8.9	4.9/8.1	7.6/10.8	7.0/11.8	7.2/8.6	5.4 [A]
λ_D in riflessione dal lato rivestito (nm)	487.9/478.1	572.5/566.9	511.8/512.2	576.9/559.8	555.4/550.1	512.5/513.6	-576.0 [A]
Purezza di colore (%) in riflessione dal lato rivestito	7.4/14.6	2.2/2.9	17.2/16.3	6.0/1.2	2.1/6.6	15.4/14.5	1.5 [A]
Emissività	0.71	0.85	0.44	0.35	0.35	0.44	0.35
Colore del vetro	Verde A	Verde A	Grigio	Verde B	Grigio scuro	Verde A	Calcio sodico bianco

Tabella 4

Esempio	15	16	17	18	19	20	21	22
Spessore dell'ossido di stagno/antimonio (nm)	320	320	320	320	390	390	390	390
Ossido di rivestimento inferiore	SiO _x							
Spessore del rivestimento inferiore (nm)	60(circa)	60 (circa)	60 (circa)	60 (circa)	80(circa)	80(circa)	80(circa)	80 (circa)
Rapporto Sb/Sn nel rivestimento	0.053	0.053	0.053	0.053	0.058	0.058	0.058	0.058
Rapporto Sb/Sn nei reagenti	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028
Nebulosità(%)	0.65	0.65	0.65	0.65	1.2	1.2	1.2	1.2
TL (%) [Illuminante C]	68.8	55.7	60.1	28.2	61.0	49.2	25.0	53.1
RL (%) (lato rivestito)	8.9	8.2	8.4	7.2	9.0	8.0	7.2	6.9
RL (%) (lato non rivestito)	8.9	7.3	7.8	5.0	7.8	6.5	4.8	8.2
TE (%) (CIE)	50.8	28.3	33.1	15.8	43.0	24.5	13.7	28.5
FS (%) (lato rivestito) (CIE)	60.3	43.6	47.2	34.4	54.7	40.9	32.9	40.1
TL/TE	1.35	2.00	1.82	1.75	1.42	1.96	1.79	1.86
TL/FS	1.15	1.27	1.28	0.82	1.11	1.20	0.76	1.20
λ _D in trasmissione (nm)	524.0	506.2	506.0	494.0	496.0	500.7	493.4	499.5
Purezza di colore in trasmissione(%)	0.5	3.1	2.3	5.8	2.2	4.7	7.5	4.1
λ _D in riflessione dal lato rivestito(nm)	482.9	484.2	484.0	482.9	495.2	493.8	495.0	550.3
Purezza di colore (%) in riflessione dal lato rivestito	14.5	16.2	15.8	18.0	5.0	4.4	6.4	7.0
Emissività	0.29	0.29	0.29	0.29	0.27	0.27	0.27	0.27
Colore del vetro	Bianco	Verde A	Verde B	Grigio medio	Bianco	Verde A	Grigio medio	Verde B

Tabella 5

Esempio	23	24	25	26	27	28	29	30
Spessore dell'ossido di stagno/antimonio (nm)	290	290	290	290	410	410	410	410
Ossido di rivestimento inferiore	SiO _x							
Spessore del rivestimento inferiore (nm)	80 (circa)	80 (circa)	80 (circa)	80 (circa)	90 (circa)	90 (circa)	90 (circa)	90 (circa)
Rapporto Sb/Sn nel rivestimento	0.038	0.038	0.038	0.038	0.037	0.037	0.037	0.037
Rapporto Sb/Sn nei reagenti	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028
Nebulosità (%)	0.82	0.82	0.82	0.82	1.2	1.2	1.2	1.2
TL (%) [Illuminante C]	70.2	56.7	61.0	28.7	64.2	51.9	26.9	56.4
RL (%) (lato rivestito)	10.0	9.0	9.2	8.0	8.8	8.1	7.2	8.3
RL (%) (lato non rivestito)	9.5	8.0	8.3	5.2	7.7	6.6	4.8	6.9
TE (%) (CIE)	54.3	29.5	34.7	16.6	47.2	26.1	14.6	30.6
FS (%) (lato rivestito) (CIE)	63.0	44.5	48.3	34.9	57.7	42.0	33.6	45.4
TL/TE	1.30	1.90	1.74	1.71	1.36	2.00	1.73	1.81
TL/FS	1.11	1.27	1.27	0.83	1.10	1.24	0.76	1.24
λ _D in trasmissione (nm)	581.3	538.8	549.4	498.5	568.6	535.9	502.7	543.7
Purezza di colore in trasmissione (%)	2.9	2.9	2.7	3.3	3.5	3.7	3.6	3.5
λ _D in riflessione dal lato rivestito (nm)	510.3	508.6	508.9	507.2	549.3	505.1	491.8	507.0
Purezza di colore (%) in riflessione dal lato rivestito	8.1	10.1	9.6	11.3	3.3	1.1	1.2	1.0
Emissività	0.28	0.28	0.28	0.28	0.23	0.23	0.23	0.23
Colore del vetro	Bianco	Verde A	Verde B	Grigio medio	Bianco	Verde A	Grigio medio	Verde B

R I V E N D I C A Z I O N I

1. Pannello di vetratura comprendente un substrato vetroso che porta uno strato di ossido di stagno/antimonio contenente stagno e antimonio in un rapporto molare Sb/Sn da 0,01 a 0,5, detto strato di rivestimento essendo stato formato piroliticamente mediante deposizione chimica in fase vapore, il substrato così rivestito avendo un fattore solare (FS) inferiore al 70 %.

2. - Pannello di vetratura secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare Sb/Sn è almeno 0,03.

3. - Pannello di vetratura secondo la rivendicazione 2, in cui il rapporto molare Sb/Sn è almeno 0,05.

4. - Pannello di vetratura secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il rapporto molare Sb/Sn è inferiore a 0,21.

5. - Pannello di vetratura secondo la rivendicazione 1 o la rivendicazione 4, in cui il rapporto molare Sb/Sn è compreso tra 0,01 e 0,12.

6. - Pannello di vetratura secondo la rivendicazione 5, in cui il rapporto molare Sb/Sn è compreso tra 0,03 e 0,07.

7. - Pannello di vetratura secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui uno strato di rivestimento intermedio che riduce la nebulosità è disposto tra il substrato e lo strato di rivestimento di ossido di stagno/antimonio.

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

8.- Pannello di vetratura secondo la rivendicazione 7, in cui detto strato di rivestimento che riduce la nebulosità comprende ossido di silicio.

9.- Pannello di vetratura secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il fattore solare è inferiore al 60 %.

10.- Pannello di vetratura secondo la rivendicazione 9, in cui il fattore solare è inferiore al 50 %.

11.- Pannello di vetratura secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, avente una trasmittanza luminosa (TL) compresa tra il 40 e il 65 %.

12.- Pannello di vetratura secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto rivestimento di ossido di stagno/antimonio ha uno spessore da 100 a 500 nm.

13.- Pannello di vetratura secondo la rivendicazione 12, in cui detto rivestimento di ossido di stagno/antimonio ha uno spessore da 250 a 450 nm.

14.- Pannello di vetratura secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui lo strato di rivestimento di ossido di stagno/antimonio è uno strato di rivestimento esposto.

15.- Pannello di vetratura secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, comprendente soltanto detto strato di rivestimento di ossido di stagno/antimonio.

16.- Procedimento per formare un pannello di vetratura

UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BREVETTI

comprendente la deposizione chimica in fase vapore di uno strato di ossido di stagno/antimonio da una miscela di reagenti su di un substrato vetroso, detta miscela di reagenti comprendendo una sorgente di stagno e una sorgente di antimonio, il rapporto molare tra antimonio e stagno in detta miscela essendo da 0,01 a 0,5, il substrato così rivestito avendo un fattore solare (FS) inferiore al 70 %.

17.- Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui detta sorgente di stagno è scelta tra SnCl_4 , monobutiltriclorostagno e loro miscele.

18.- Procedimento secondo la rivendicazione 16 o 17, in cui la sorgente di antimonio è scelta tra cloruri di antimonio, composti organici di antimonio e loro miscele.

IN CARICO
UFFICIO
Ing. P. GUAZZO
BI

LAURA GUAZZO
Laura Guazzo

