

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

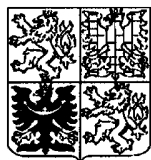
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3799-96

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20. 12. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.12.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19547848**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 08. 97**
(Věstník č. 8/97)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 03 C 17/09

(71) Přihlášovatel:

TH. GOLDSCHMIDT AG, Essen, DE;

(72) Původce:

Krohm Hans-Günter lab. as., Raesfeld, DE;

Vallerien Sven-Uwe Dr. dipl. chem., Essen,
DE;

(74) Zástupce:

Hořejš Milan Dr. Ing., Národní 32, Praha 1,
10100;

(54) Název přihlášky vynálezu:

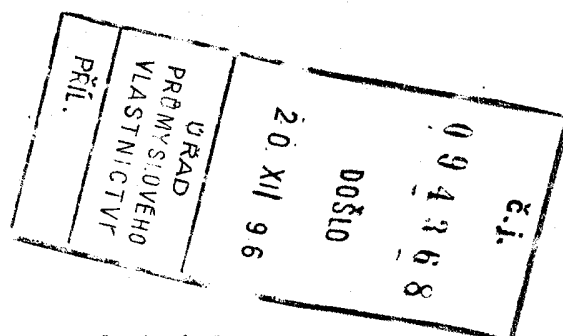
**Způsob pyrolytického vytváření na skle
a skelné keramice vrstvy snižující
průsvitnost**

(57) Anotace:

Způsob se provádí pyrolitickým vylučováním z
par směsi sloučenin cínu a antimonu, obsa-
hující cín a antimon v molovém poměru 1:0,2
až 1:0,5.

CZ 3799-96 A3

- 1 -



Způsob pyrolytického vytváření na skle a skelné keramice vrstvy snižující průsvitnost

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu vytváření pyrolytických vrstev na skle a na skelné keramice ke snížení optické průsvitnosti.

Dosavadní stav techniky

Sklo, které vykazuje optickou průsvitnost ve viditelné části spektra nižší než 10%, nachází mnohostranné použití jako zasklení na ochranu proti slunečnímu záření, například v zasklívání automobilů, zejména střešních oken ("letních oken").

Technicky se tento požadavek dosud řešil použitím polymerních krycích fólií a/nebo keramických sítotisků, které snižují optickou průsvitnost děrovanou clonovou maticí (JP 88-272039). Tento způsob však nemůže být technicky uspokojivý, jelikož proces je u laminovaných fólií příliš nákladný a časem dochází u jednostranně na skleněnou plochu nalepených fólií k odlupování, které značně zhoršuje vzhled a také funkci.

Pro pracovníky v oboru je dále běžné, že sklo, vybarvované ve hmotě, které vykazuje optickou průsvitnost pod 10 %, se dá vyrobit jen velice nákladně a nikoli běžnými způsoby, jelikož tavení na tuhé. Taková skla se dají tavit technicky velmi nákladným elektrotavením. Takový typ skel je komerčně nabízen, je ho však možno získat jen v malých množstvích za vysoké ceny, podmíněné výrobními náklady. Tím je aplikace v automobilním průmyslu značně omezena.

Ze současného stavu techniky je známo povlékání acetylacetonáty kobaltu, chromu nebo také železa (například DE-A-20 52 069, US-A-4 234 331). Tyto vrstvy však nedosahují snížení optické průsvitnosti v oboru viditelného světla na hodnoty pod 20 %. Také

sklo, vybarvované ve hmotě za použití oxidů kobaltu a chromu, nedosahuje požadovaného snížení průsvitnosti (například EP-A-O 402 685). V německém patentovém spise číslo DE-A-39 40 660 se uvádějí hodnoty optické průsvitnosti 58 %. V německém patentovém spise číslo DE-A-23 61 744 je udána průsvitnost 40 %.

Povlákání nástřikem nedosahuje rovněž dostatečného snížení průsvitnosti (EP-A-O 258 635). Kromě toho není tento způsob možný on line a je energeticky podstatně náročnější, jelikož sklo se musí zahřát a vnést do vysokého vakua.

Je tedy potřeba vyvinout způsob, který by jednoduše umožňoval výrobu vrstev absorbujících do značné míry viditelné světlo.

Takovým způsobem je způsob podle vynálezu.

Podstata vynálezu

Způsob pyrolitického vytváření na skle a skelné keramice vrstvy snižující průsvitnost z oxidu ciničitého dotovaného oxidem antimonu spočívá podle vynálezu v tom, že se nanáší vrstva obsahující cín a antimon v molovém poměru 1 : 0,2 až 1 : 0,5 o tloušťce 50 až 1500 nm v podobě roztoku sloučenin cínu a antimonu v organických rozpouštědlech a/nebo ve vodě.

, který obsahuje hmotnostně

a) 97 až 70 dílů alespoň jedné sloučeniny cínu,

b) 3 až 30 dílů alespoň jedné sloučeniny antimonu

a hmotnostně 0 až 60 %, vztaženo na sumu složky a) a b), alespoň jednoho organického a/nebo vody.

Z naneseného roztoku oxidů cínu a antimonu v organických rozpouštědlech a/nebo ve vodě se pyrolyticky vytvoří vrstva.

Takto zušlechtnutý povrch skla vykazuje vysokou absorpci světla v oboru vlnových délek 0,300 μm až 0,700 μm . Průsvitnost při tom je nižší než 10 %. Tyto funkční hodnoty takto získaných vrstev oxidu cínu dotovaného oxidy antimonu daleko převyšují konvenčně nanesené vrstvy.

Vrstvy vytvořené způsobem podle vynálezu se na barevně neutrálním tabulovém skle jeví při denním světle jako tmavě šedofia-

lově zbarvené.

Vzhledem k tomu, že při způsobu povlékání podle vynálezu lze využít technicky vyvrálých postupů nanášení, dosahují se rovnoměrné, bezvadné vrstvy.

Tyto postupy nanášení jsou známe z povlékání substrátů oxidy cínu; při tom se snižuje nejenom elektrický odpor takto povlečeného povrchu, ale zvyšuje se také odrazivost infračervených paprsků. Technicky se těchto fyzikálních vlastností využívá u zasklívání chránících proti teplu nebo také k plošnému vyhřívání tabulí skla, například u automobilních oken, prosklení chladicích pultů.

K vytvoření takových vrstev se používá vhodných sloučenin cínu (basických sloučenin), s výhodou současně dotovaných dotujícím činidlem, ve styku s povrchem skla zahřátým na 400 až 800 °C. Basická sloučenina cínu tvoří na povrchu skla nebo skelné keramiky souvislou vrstvu oxidu ciničitého. Zejména fluor jako dotující prostředek zvyšuje elektrickou vodivost a způsobuje vysokou odrazivost infračerveného světla. Nástřik vhodných roztoků s obsahem cínu je pro nanášení vrstev oxidu cínu na povrchy obzvláště jednoduchý (například patentové spisy číslo DE-A-39 15 232 a DE-A-37 35 574).

Dalším známým způsobem pyrolitického povlékání skleněných povrchů je napařování procesem CVD (Chemical Vapour Deposition). Při tom se dostávají do styku výchozí sloučeniny s povrchem skla ve formě páry (viz například DE-A-23 61 702).

Další osvědčenou technikou je nanášení výchozích sloučenin v podobě prášku na povlékaný substrát (v patentovém spise číslo EP-A-O 095765 se popisuje strojní zařízení k nanášení prášku).

Vzhledem k tomu, že při způsobu povlékání podle vynálezu lze využít technicky vyvrálých postupů nanášení, docilují se rovnoměrné, bezvadné vrstvy.

Vynález se také týká prostředku k pyrolytickému nanášení vrstvy snižující průsivnost na sklo a skelnou keramiku, který obsahuje hmotnostně

a) 97 až 70 dílů alespoň jedné sloučeniny cínu,

b) 3 až 30 dílů alespoň jedné sloučeniny antimonu a hmotnostně 0 až 60 %, vztaženo na sumu složky a) a b), alespoň jednoho organického a/nebo vody.

Vhodnými jsou obzvláště sloučeniny cínu a antimonu, které jsou rozpustné v organických rozpouštědlech nebo ve vodě a nebo se dají bez problémů převést do stavu páry. Pro nanášení prášků se hodí sloučeniny, které se dají dobře převést do tvaru jemných částic a nemají sklon ke shlukování.

Jako sloučeniny obsahující cín se příkladně uvádí: tetrachlorid cínu, alkylcíntrichlorid, (například monobutylcínchlorid), dialkylcíndichlorid (například dibutylcíndichlorid), monoalkylcínoxid (například monobutylcínoxid), dialkylcínoxid (například dibutylcínoxid), monoalkylcíntrikarboxylát (například monobutylcínacetát), dialkylcíndikarboxylát (například dibutylcínacetát), dichlorcínkarboxylát (například dibutylcínacetát), trialkylcínkarboxylát (tributylcínacetát), dichlorcíndikarboxylát (například dichlorcíndiacetát), vodné, alkoholické nebo ketonické soli kyseliny ciničité nebo směsi (to je sloučeniny obsahující cín).

Jako sloučeniny obsahující antimon se příkladně uvádějí: chlorid antimonitý, chlorid antimoničný, oxid antimonitý, oxid antimoničitý, oxid antimoničný, fluorid antimonitý, fluorid antimoničný, antimonoxychlorid, kyselina hexachlorantimová, antimonalkoholáty, antimonacetylacetonáty.

Jako organická rozpouštědla přicházejí v úvahu: alkoholy (methanol, ethanol, isopropanol, butanol), ketony (acetón, methylethylketon, methylišobutylketon), estery (ethylacetát, butylacetát) a/nebo voda.

Při volbě sloučenin je třeba dbát na jejich vzájemnou snášenlivost. Technické podmínky, jako například nástřiková aparatura nebo napařovací aparatura, teplota skla nebo rychlost výroby určují druh a koncentraci jednotlivých látek při této formulaci povrstvovacího prostředku.

Příprava prostředku k nanášení probíhá jednoduše smísením ve vhodné míchací nádobě, přičemž je třeba dbát na to, aby se pro-

středek příliš nezahřál a aby v případě roztoků nedocházelo k vý-
padkům. V ideálním případě by měla teplota být udržována zřetelně
pod teplotou varu složek.

Jak uvedeno, mohou podíly složek kolísat v širokém rozmezí.
Složky však musejí být vždy obsaženy v postačující míře, aby byly
splněny požadavky na technické použití, jako například na možnost
dávkování a rozprašování.

Volba se řídí podle druhu a složení povlékaného substrátu a
podle technických podmínek povrstvení.

Vhodné roztoky mají například toto hmotnostní složení:

35,3 % chloridu ciničitého
12,0 % chloridu antimonitého
52,7 % ethanolu

43,25 % butylcíntrichloridu
12,00 % chloridu antimonitého
44,75 % ethanolu

60,0 % butylcíntrichloridu
25,0 % chloridu antimoničného
5,0 % ethylacetátu
10,0 % ethanolu

54,5 % dichlorcínđiacetátu
22,0 % chloridu antimoničného
23,5 % ethylacetátu

43,25 % butylcíntrichloridu
12,00 % chloridu antimonitého
44,75 % ethanolu

53,8 % dibutylcínđichloridu
15,9 % chloridu antimonitého
30,3 % butanolu

80,0 % butylcíntrichloridu
20,0 % chloridu antimonitého

80,0 % butylcíntrichloridu
20,0 % chloridu antimonitého

Při povlékání způsobem podle vynálezu se na předem zahřáté povrchy nanáší prostředek podle vynálezu, rozprašováním, napařováním způsobem CVD (Chemical Vapour Deposition) nebo povrstvováním práškem. Substrát má mít teplotu 400 až 800 °C, avšak teplota má být pod jeho teplotou tavení nebo měknutí. Při tom vznikne na horkém povrchu oxidací a tepelným rozkladem tenká vrstva sestávající z oxidů kovů použitých kovových složek. Rozpouštědlo se odpaří nebo se rozloží.

Pyrolýsou tak vznikne na povrchu funkční vrstva sestávající z oxidu cínu a oxidu antimonu. Tloušťka tohoto povrstvení může být podle množství dávky nanesených systémů roztoky/směsi/prášky 0,05 až 1,5 µm. Molový poměr cínu k antimonu podmiňuje snížení průsvitnosti při dané tloušťce vrstvy. K dosažení co možná nízké průsvitnosti se osvědčil v povlékací směsi jako výhodný molový poměr 1 : 0,2 až 1 : 0,5, s výhodou 1 : 0,4.

Vynález blíže objasňují, nijak však neomezují, následující příklady praktického provedení.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

43,25 % butylcíntrichloridu
8,00 % chloridu antimonitého
48,75 % ethanolu

Roztoky se nanasou na plochou tabuli skla (160 mm x 160 mm x 6 mm), která byla před tím v peci zahřáta na teplotu přibližně 700 °C a pomocí pneumatického zdvihacího a otáčecího zařízení byla vnesena do postřikovací kabiny s odsáváním.

Tabule skla, povlečená pomocí ruční pistole Walther (průměr trysky 0,8 mm, potřikovací tlak 0,15 MPa, vzdálenost přibližně 35 mm, nastříknuté množství 8 ml), vykazuje při daném nastříknutém množství po vytemperování, zbavení pnutí a vychladnutí optickou průsvitnost 8,8 % (měřeno přístrojem Gardener Hazemeter HAE-GARD Plus a přístrojem Beckman Instruments DU 60).

Příklad 2

34,3 % butylcíntrichloridu
14,0 % chloridu antimonitého
51,7 % ethanolu
průsvitnost (HAZE GARD Plus): 9,2 %

Takto povrstvené tabule je možno bez nesnází temperovat a ohýbat. Teprve při poloměrech ohybu menších než 1 m je možno nejprve pozorovat pod světelným mikroskopem nejjemnější mikrotrhlínky. Technicky jsou však obvyklé poloměry ohybu řádově asi 5 m.

Příklad 3

(Technika CVD)

Do čtyřhrdlé baňky o obsahu 250 ml se vnese následující roztok:

24,1 % chloridu antimonitého, rozpuštěného ve
75,9 % butylcíntrichloridu.

Do jednoho hrdla baňky a nad povrch tekutiny se zavádí vysušený stlačený vzduch vahříváný plynovým topením. Teplota plynné fáze ve vnitřním prostoru baňky je přibližně 140 °C. Rychlost odpařování v baňce je přibližně 71 g/h. Dalším hrdlem baňky se skleněnou trubicí přivádí proud plynu, obohacený odpařenými složkami, na povrch skleněné tabule předem zahřáté v muflové peci na teplotu 690 °C.

Takto povlečená skleněná tabule vykazuje následující funkční hodnoty:

Průsvitnost (HAZE GARD Plus): 9,2 %

Příklad 4

(Přímé nanášení prášku)

Pomocí vibračního přívodního žlábků (model DR1000 firmy Retsch) se nanáší na povrch skla zahřátého na teplotu 650 °C směs 69 dílů monobutylcínoxidu 31 dílů chloridu antimonitého

Vytvoří se souvislý film kovových oxidů. Tento postup se pak třikrát opakuje (doba ohřevu 5 minut, naprášení). Po temperování a zbavení pnutí vykazuje takto povlečená tabule následující funkční hodnoty:

Průsvitnost (HAZE GARD Plus): 9,5 %

Průmyslová využitelnost

Způsob vytváření pyrolytických vrstev na skle a skelné keramice ke snížení optické průsvitnosti pro mnohostranné použití jako zasklení na ochranu proti slunečnímu záření, například v zasklívání automobilů a zejména střešních oken.



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob pyrolytického vytváření na skle a skelné keramice vrstvy snižující průsvitnost z oxidu cínu dotovaného oxidem antimonu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nanáší vrstva obsahující cín a antimon v molovém poměru 1 : 0,2 až 1 : 0,5.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nanáší vrstva o tloušťce 50 až 1500 nm.

3. Způsob podle nároku 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se nanáší roztok sloučenin cínu a antimonu v organických rozpouštědlech a/nebo ve vodě.

4. Prostředek k pyrolytickému vytváření na skle a skelné keramice vrstvy snižující průsvitnost , v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje hmotnostně

a) 97 až 70 dílů alespoň jedné sloučeniny cínu,

b) 3 až 30 dílů alespoň jedné sloučeniny antimonu

a hmotnostně 0 až 60 %, vztaženo na sumu složky a) a b), alespoň jednoho organického a/nebo vody.

h