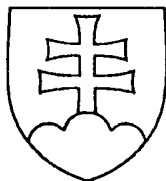


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

1004-94

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

C 23 C 18/52

(22) Dátum podania: 23.08.94

(31) Číslo prioritnej prihlášky: P 43 29 651.3-45

(32) Dátum priority: 03.09.93

(33) Krajina priority: DE

(43) Dátum zverejnenia: 11.07.95

(86) Číslo PCT:

(71) Prihlasovateľ: Th. Goldschmidt AG, Essen, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Guhl Dieter Dr., Hattingen, DE;
Vallerien Sven-Uwe Dr., Essen, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob výroby elektricky vodivých vrstiev odrážajúcich infračervené žiarenie na povrchu zo skla, sklenenej keramiky alebo emailu**

(57) Anotácia:

Predmetom riešenia je spôsob výroby elektricky vodivých vrstiev odrážajúcich infračervené žiarenie na povrchu zo skla, sklenenej keramiky alebo emailu nástrekom a tepelným rozkladom kvapalných prípravkov obsahujúcich zlúčeniny štvormocného cínu a zlúčeniny fluóru, ako dotačné činidlo, na povrchu zahriatom na teplotu 400 až 800 °C, avšak pod jeho teplotou mäknutia, pri ktorom sa ako kvapalné prípravky použijú iónovo stabilizované organické sily kyseliny ciničitej, ktoré ako kvapalné organické médium obsahujú alifatické alkoholy alebo ketóny, vždy s najviac 6 atómami uhlíka v molekule, alebo estery s teplotou varu pod 80 °C, ako aj ióny fluóru v dostatočnom množstve pre dotovanie. Opísané prípravky sú homogénne, dlhodobo stále pri skladovaní a dobre riediteľné alkoholmi, ketónmi, esterami a inými polárnymi rozpúšťadlami. Vrstvy oxidu cínu, zhotovené na substrátoch pri použití týchto prípravkov, vykazujú vysokú priehľadnosť vo viditeľnej oblasti svetelného spektra, nízky povrchový odpor a vysoký odraz v infračervenej oblasti spektra.

Spôsob výroby elektricky vodivých vrstiev odrážajúcich infračervené žiarenie na povrchu zo skla, sklenenej keramiky alebo emailu

Oblasť techniky

Vynález sa dotýka spôsobu výroby elektricky vodivých vrstiev odrážajúcich infračervené žiarenie na povrchu zo skla, sklenenej keramiky alebo emailu nástrekom a tepelným rozkladom kvapalných prípravkov obsahujúcich zlúčeniny štvormocného cínu a zlúčeniny fluóru, ako dotačné činidlo, na povrchu zahriatom na teplotu 400 až 800 °C, avšak pod jeho teplotu mäknutia.

Doterajší stav techniky

Je známe, že elektricky vodivé vrstvy z oxidu cínu, dotovaného fluórom, nanesené na sklenené povrchy, znižujú elektrický odpor takto povrstvených povrchov a zároveň zvyšujú odraz infračerveného žiarenia. Na výrobu takých vrstiev sa používa vhodných zlúčenín cínu (základných zlúčenín), súčasne so zlúčeninou predávajúcou fluór (dotačným činidlom), ktoré sa uvádzajú do styku so skleneným povrchom zahriatym na teplotu 400 až 800 °C. Základná zlúčenina cínu vytvára na povrchu skla, sklenenej keramiky alebo emailovom povrchu súvislú vrstvu. Fluór z dotačného činidla zvyšuje elektrickú vodivosť a spôsobuje vysoký odraz infračerveného žiarenia.

Nastrekovanie vhodných roztokov obsahujúcich cín a fluór, ktoré sa vykonáva pri nanášaní vrstiev z oxidu cínu dotovaného fluórom na vhodné povrchy, je z technického hľadiska veľmi jednoduché.

Vo zverejnenej prihláške EP 0 158 399 je opísaný kvapalný

prípravok na výrobu kvalitných vrstiev oxidu cínu, dotovaného fluórom, na sklenených povrchoch. Tento prípravok sa skladá z

a/ 1 až 30 % hmot. dotačného činidla na bázi organickej zlúčeniny fluóru, zvolené zo súboru zahrňujúceho kyselinu trifluóroctovú alebo jej anhydrid, etylester kyseliny trifluóroctovej, trifluóretanol a kyselinu pentafluórpropionovú a

b/ 70 až 99 % hmot. organickej zlúčeniny cínu zvolené zo súboru zahrňujúceho alkylcíntrichlorid, dialkylcínchlorid, alkylchlorcínacetát, alkylchlorcín diacetát, ester chloridu cínu a chlorid ciničitý.

Tento postup však nie je uspokojivý, pretože dotačné činidlo obsahujúci fluór sa na horúcich povrchoch, v dôsledku svojej nízkej teploty varu, z väčšej časti neúčinne odparí, a preto sa nezabuduje do vrstvy oxidu cínu. Okrem toho sa týmto pôsobením horúci povrch substrátu silne ochladí. To je nevýhodné, z hľadiska požiadavku na tvorbu homogénnej vrstvy, a vedie to k zhoršeniu optických a funkčných vlastností.

V patentovom spise EP 0 312 879 je opísaný prípravok, ktorý sa skladá z chloridu ciničitého alebo alkylcíntrichloridu a fluórboritanu cínatého v polárnom organickom rozpúšťadle.

Ako dotačné činidlo sa podľa patentového spisu DE 37 35 591 používa fluórkremičitan cínatý a podľa patentového spisu DE 37 35 574 fluorid cínatý.

Hlavnou nevýhodou týchto prípravkov je však vysoký obsah chlóru. Pri pyrolýze sa okrem iného vytvára plynny chlóróvodík, ktorý ohrozuje zdravie a môže napadať a poškodzovať materiály.

Úlohou vynálezu je vyvinúť prípravok, ktorý by vykazoval nasledujúci profil vlastností:

i/ prípravok by mal byť homogénny a mal by už obsahovať dostačné činidlo;

ii/ prípravok by mal byť dlhodobu stály pri skladovaní a mal by byť riediteľný alkoholmi, ketónmi, esterami a inými polárnymi rozpúšťadlami;

iii/ prípravok by mal mať minimálny obsah chlóru;

iv/ vrstvy oxidu cínu, zhotovené na substrátoch pri použití tohto prípravku, by mali vykazovať vysokú priehľadnosť vo viditeľnej oblasti svetelného spektra, pokiaľ možno nízky povrchový odpor a vysokú odrazivosť v infračervenej oblasti spektra.

Podstata vynálezu

Teraz sa s prekvapením zistilo, že tieto požiadavky splňuje prípravok podľa vynálezu.

Predmetom vynálezu je spôsob výroby elektricky vodivých vrstiev odrážajúcich infračervené žiarenie na povrchu zo skla, sklenenej keramiky alebo emailu nástrekom a tepelným rozkladom kvapalných prípravkov obsahujúcich zlúčeniny štvormocného cínu a zlúčeniny fluóru, ako dostačné činidlo, na povrchu zahriatom na teplotu 400 až 800 °C, avšak pod jeho teplotu mäknutia, ktorého podstata spočíva v tom, že sa ako kvapalných prípravkov použije iontove stabilizovaných organických solí kyseliny cíničitej, ktoré ako kvapalné organické médium obsahujú alifatické alkoholy alebo ketóny, vždy s najviac 6 atómami uhlíka v molekule, alebo estery s teplotou varu pod 180 °C, ako aj ióny fluóru v dostatočnom množstve pre

dotovanie.

Podstata prednostného spôsobu vyhotovenia tohoto vynálezu spočíva v tom, že sa nastriekáva koloidný roztok v tekutom stave (ďalej sól) kyseliny cíničitej, pripraviteľný reakciou základnej zlúčeniny cínu, zvolené zo súboru zahrňujúceho chlorid cínatý, šľavelan cínatý a octan cínatý s peroxidom vodíka v uvedenom organickom médiu, pričom dotačné činidlo sa pridáva počas vytvárania alebo po vytvorení sólu kyseliny cíničitej.

Prednostne sa dotačné činidlo pridáva už pred vytvorením sólu. Podstata ďalšieho prednostného vyhotovenia tohoto vynálezu preto spočíva v tom, že sa nastriekáva sól kyseliny cíničitej pripraviteľný reakciou základnej zlúčeniny cínu a zlúčeniny cínu s fluórom, ako dotačné činidlo, zvolené zo súboru zahrňujúceho fluorid cínatý a trifluóroctan cínatý s peroxidom vodíka v uvedenom organickom médiu.

Ďalšie vyhotovenie spôsobu vynálezu spočíva v tom, že sa dotačné činidlo pridáva k vytvorenému sólu kyseliny cíničitej dodatočne, pričom sa ako dotačné činidlo používa fluorid cínatý, kyselina fluórvodíková, kyselina trifluóroctová alebo jej anhydrid alebo kyselina hexafluórkremičitá.

Obsah cínu v sólu kyseliny cíničitej sa môže zvýšiť prísadou alkylcínoksidov, v ktorých alkylové zbytky obsahujú až 6 atómov uhlíka. Ako príklady vhodných alkylcínoksidov je možné uviesť monobutylcínoksid a dibutylcínoksid. Tým možno pri rovnakom obsahu cínu dosiahnuť v zriedení ešte nižšieho obsahu chlóru.

Prednostne sa používa soli kyseliny cíničitej, obsahujúcich 100 až 1 200 g/l cínu, najmä 200 až 500 g/l cínu, pričom molárny pomer cínu k fluóru je 1:0,1 až 1:0,8.

Ako príklady organických médií je možné uviesť alkoholy, ako je etanol a isopropylalkohol; ketóny, ako je acetón a estery, ako je butylacetát.

Organické médiá, prednostne alkoholy, sa pritom pridávajú preto, aby sa získali koloidné zrazeniny a aby sa znemožnil rast kryštálov. Veľkosť primárnych častíc tohoto sólu sa stanovuje transmisnou elektrónovou mikroskópiou a je približne 5 nm. Roztoky sólu kyseliny cíničitej sú hydrolyticky stále a nevytvárajú sa z nich ani pri dlhšom stániu žiadne usadeniny.

Výroba vrstvy podľa vynálezu sa pomocou používaného prípravku vykonáva rozprašovaním striekacou pištoľou na stlačený vzduch na vopred zahriate povrchy. Substrát by pritom mal mať teplotu 400 až 800 °C, táto teplota však musí ležať pod jeho teplotou tavenia alebo mäknutia. Pyrolýzou na týchto povrchoch vzniká vrstva oxidu cínu dotovaného fluórom. Hrúbka tejto vrstvy sa môže meniť v rozmedziu od 100 nm do 2 µm. Vrstvy, vyrobené spôsobom podľa vynálezu pri použití prípravkov opísaných vyššie, sa vyznačujú vysokou transparentiou pre viditeľné svetlo (7 až 88 %). Celkový odraz infračerveného žiarenia vo vlnovej oblasti 2,5 až 15 µm je nad 80 %.

Vynález je bližšie objasnený v nasledujúcich príkladoch vyhotovenia. Tieto príklady majú výhradne ilustratívny charakter a rozsah vynálezu v žiadnom ohľade neobmedzujú.

Príklady vyhotovenia vynálezu

P r í k l a d 1

Do 500 ml niekoľkohrdlovej banky, ktorá je vybavená miešadlom KPG, sa predloží suspenzia 16,5 g fluoridu cínatého a 113, g chlórídu cínatého v 82,8 g etanolu. Pri pomalom miešaní sa k nej prikvapká počas 2 hodín 34,3 g 70 % roztoku

peroxidu vodíka. Pritom by reakčná teplota nemala prestúpiť 35 °C. Získaný číry roztok sa zriedi etanolom na koncentráciu 50 % a potom nastrieka na tabuľu plochého skla (160 x 180 x 6 mm), ktorá sa vopred 5 minút zahrieva pri teplote pece približne 700 °C.

Povrstvená sklenená doska, ktorá sa získa nástrekom 7 ml prípravku (doba nástreku 5 sekúnd) pri použití ručnej striekacej pištole Walther (priemer dýzy 1 mm, striekací tlak 0,4 MPa), vykazuje po ochladení nasledujúce vlastnosti:

plošný odpor:	9 Ohm/kvadrát
odraz IČ-žiarenia:	89 %
hrúbka vrstvy:	600 nm

P r í k l a d 2

Etanolickej soli kyseliny cíničitej stabilizovanej chlórdom s obsahom cínu 497 g/l sa dotuje 1 % hmot. 40 % kyseliny fluórovodíkovej. Potom sa vzniknutý roztok zriedi etanolom na koncentráciu 45 %.

Tabuľa plochého skla, povrstvená týmto prípravkom, vykazuje po ochladení nasledujúce vlastnosti:

plošný odpor:	12 Ohm/kvadrát
odraz IČ-žiarenia:	849 %
hrúbka vrstvy:	800 nm

P r í k l a d 3

Použije sa etanolickej soli kyseliny cíničitej stabilizovanej fluoridom a chloridom podľa príkladu 1, v ktorom

sa však navyše rozpustí 29,8 g monogutylcínnoxidu (MBTO). Tento roztok sa potom zriedi etanolom na koncentráciu 37,5 %.

Tabuľa plochého skla, povrstvená týmto prípravkom, vykazuje po ochladení nasledujúce vlastnosti:

plošný odpor:	9 Ohm/kvadrát
odraz IČ-žiarenia:	91 %
hrúbka vrstvy:	700 nm

P r í k l a d 4

Isopropanolový sál kyseliny cíničitej, ktorý je stabilizovaný fluoridom a chlórdom (molárny pomer chlóru k fluóru je 1:0,15) s obsahom cínu 347 g/l sa v nezriedenom stave nastrieka na zahriatu tabuľu plochého skla. Dosiahne sa týchto hodnôt:

plošný odpor:	18 Ohm/kvadrát
odraz IČ-žiarenia:	81 %
hrúbka vrstvy:	850 nm

P r í k l a d 5

Acetónový sál kyseliny cíničitej, ktorý je stabilizovaný fluoridom a chlórdom (molárny pomer chlóru k fluóru je 1:0,2) s obsahom cínu 287 g/l sa v nezriedenom stave nastrieka na vopred zahriatu tabuľu plochého skla. Dosiahne sa týchto hodnôt:

plošný odpor:	19 Ohm/kvadrát
odraz IČ-žiarenia:	79 %
hrúbka vrstvy:	800 nm

Pr í k l a d 6

Etanolový s ó l kyseliny cíničitej, ktorý je stabilizovaný trifluóracetátom a acetátom (molárny pomer trifluóracetátu k acetátu je 0,3:1) s obsahom cínu 312 g/l sa v nezriedenom stave nastrieka na vopred zahriatu tabuľu plochého skla. Dosiahne sa týchto hodnôt:

plošný odpor:	31 Ohm/kvadrát
odraz IČ-žiarenia:	69 %
hrúbka vrstvy:	750 nm

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob výroby elektricky vodivých vrstiev odrážajúcich infračervené žiarenie na povrchu skla, sklenenej keramiky alebo emailu nástrekom a tepelným rozkladom kvapalných prípravkov obsahujúcich zlúčeniny štvormocného cínu a zlúčeniny fluóru, ako dotačné činidlo, na povrchu zahriatom na teplotu 400 až 800 °C, avšak pod jeho teplotu mäknutia, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa ako kvapalné prípravky použijú iontovo stabilizované organické sóly kyseliny cíničitej, ktoré ako kvapalné organické médium obsahujú alifatické alkoholy alebo ketóny, vždy s najviac 6 atómami uhlíka v molekule, alebo estery s teplotou varu pod 180 °C, ako aj ióny fluóru v dostatočnom množstve pre dotovanie.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa nastrekáva sól kyseliny cíničitej, pripravený reakciou základnej zlúčeniny cínu zvolenej zo súboru zahrňujúceho chlorid cínatý, šľavelan cínatý a octan cínatý s peroxidom vodíka v uvedenom organickom médiu, pričom dotačné činidlo sa predáva počas vytvárania alebo po vytvorení sólu kyseliny cíničitej.

3. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa nastrekáva sól kyseliny cíničitej, pripravený reakciou základnej zlúčeniny cínu a zlúčeniny cínu s fluórom, ako dotačného činidla, zvolenej zo súboru zahrňujúceho fluorid cínatý a trifluóroctan cínatý s peroxidom vodíka v uvedenom organickom médiu.

4. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa dotačné činidlo pridáva k vytvorenému sólu kyseliny cíničitej dodatočne, pričom sa ako dotačné činidlo používa fluorid cínatý, kyselina fluórvodíková, kyselina

trifluóroctová alebo jej anhydrid alebo kyselina hexafluór-kremičitá.

5. Spôsob podľa niektorého z vyššie uvedených nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa obsah cínu v sólu kyseliny cíničitej zvýši prísadou alkylcínoxydov, v ktorých alkylové zbytky obsahujú až 6 atómov uhlíka.

6. Spôsob podľa niektorého z vyššie uvedených nárokov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa nastrekuje sól kyseliny cíničitej obsahujúci 100 až 1 200 g/l cínu, pričom molárny pomer cínu k fluóru je 1:0,1 až 1:0,8.

7. Spôsob podľa nároku 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa používa sól kyseliny cíničitej s obsahom cínu 200 až 500 g/l.