

56.785/SZE

K I V O N A T

Repedésmentes és 1000°C-on optikailag átlátszó ~~bevonat~~ üveg vagy
Magas hőmérsékletű UV sugarakat elnyelő, cérium-oxidot tartalmazó
kvarc alapú ~~bevonatokkal ellátott üveg- vagy kvarc-cikkek és eljárás azok~~ ^{bevonat cikkek,}
előállítására

PPG Industries, Inc., PITTSBURGH, Pennsylvania,

~~AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK~~ US

A bejelentés napja: 1992. 12. 04.

Elsőbbsége: 1991. 12. 06. (802,914),

~~AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK~~ US

A találmány tárgya repedezésmentes és 1000°C-on opti-
kailag átlátszó bevonat cikkek, ^(amely) üveg- vagy kvarc-alapú és olyan
bevonattal rendelkezik, amelynek ⁽¹⁻³⁾ abszorpcióképessége 1 - 3 ¹/₁
mikron bevonatvastagság ^(nél) 320 nm ^{hullámhosszra vonatkoztatva,} ~~nél~~ és kolloid cérium-oxid rész-
ecskéket tartalmaz szilícium-dioxid-alapú mátrixban.

A találmány szerinti bevonat cikkek lényege, hogy a bevo-
nat legalább 40 tömeg% cérium-oxidot tartalmaz a cérium-oxid
részecskéket tartalmazó mátrix összes fémoxid-tartalmára vonatkoz-
tatva, ~~és abszorpciója 320 nm-nél 1 - 3, 1 mikron bevonatvastag-
ságra vonatkoztatva.~~

A találmány tárgya továbbá eljárás a fenti bevonat cikkek
előállítására, melynek során

- i) valamely alkoxi-szilát és kolloid cérium-oxid részecskék
vizes diszperzióját elegyítik,

20354

H/3786

- 2 -

- ii) a kapott elegyet keverve a kolloid részecskéket egyenletesen diszpergálják a keverékben,
- iii) a keveréket az üveg- vagy kvarcalap felületére hordják fel, és
- iv) a kapott bevont cikket 500 és 1100°C közötti hőmérsékleten hevítik;

és a cérium-oxidot a bevonatban a cérium-oxid részecskéket tartalmazó mátrix összes fénoxid-tartalmára számítva legalább 40 tömeg% mennyiségben alkalmazzák.

1
fai

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

56.785/SZE

3152/92

MSZG-0130 1/18

17/23

"A"

Repedésmentes és 1000°C-on optikailag átlátszó, ~~bevonat~~ ^{annak} üveg vagy
Magas hőmérsékletű UV-sugarakat elnyelő, cérium-oxidot tartalmazó
~~bevonatokkal ellátott üveg~~ ^{cikk} vagy kvarc-cikkek és eljárás ^{annak} azok
előállítására.

PPG INDUSTRIES, INC., PITTSBURGH, PENNSYLVANIA,

~~AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK~~ US

Feltalálók: LIN Chia-Cheng, ALLISON PARK, PENNSYLVANIA,

BASIL John Darin, PITTSBURGH, PENNSYLVANIA,

HUNIA Robert Michael, KITTANNING, PENNSYLVANIA,

BIHUNIAK Peter Paul, WEXFORD, PENNSYLVANIA,

~~AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK~~ US

A bejelentés napja: 1992. 12. 04.

Elsőbbsége : 1991. 12. 06./802,914/ US

~~AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK~~

A találmány magas hőmérsékletű UV sugarakat elnyelő, cérium-oxidot tartalmazó bevonatokkal ellátott üveg- vagy kvarc-cikkek^{re} és azok előállítására vonatkozik.

A találmány közelebbről megjelölve olyan üveg- vagy kvarc-
-alap^{ú bevonat cikkek} terjed ki, amelyek cérium-oxidot tartalmaznak ultraibolya sugarak abszorbeálására, különösen olyan sávban lévő sugarak elnyelésére, amelyeknek a hullámhossza 320 nanométernél rövidebb és 200 nanométernél hosszabb.

Nagy erősségű sugarakat kibocsátó wolfrám-halogén- és fémhalogénlámpák kvarcházban^{ba} befoglalva nagy mennyiségű ultraibolya sugarat bocsátanak ki, amelyet a kvarcház nem gátol eléggé. Ezért megfelelő UV-elnyelő bevonatra van szükség a 320 nanométernél kisebb hullámhosszúságú sugarak elnyelésére annak érdekében, hogy a személyzet védve legyen ártalmas egészségi problémáktól, továbbá^b kímélje a belső berendezéseket és a lámpakészüléket. Műanyag-alapok bevonására kifejlesztettek már olyan szől-gél bevonóanyagokat, amelyek kolloid cérium-oxid részecskéket foglalnak magukban valamely szerves oxido-matrixban, amelyet alkil-szilán és/vagy más fénoxidok hidrolizálásával és kondenzálásával alakítanak ki. Ezeknek a bevonóanyagoknak az elnyelőképesége /abszorpciója/ 0,1 - 0,25/l mikron bevonatvastagság és néhány mikronos vastagságra van szükség az 1-nél nagyobb abszorpció biztosítására, amely a legkisebb ahhoz, hogy megelőzhető legyen a károsodás, amely a veszélyes ultraibolya sugárzásnak való kitétel esetén jelentkezik, amennyiben a védőrétegek hiányoznak.

Azok a módszerek, amelyeket műanyag-alapoknak cérium-oxidot tartalmazó, szükséges bevonatokkal történő bevonására^{fejlesztet}tek ki, egy bizonyos maximális érlelési /kezelési/ hőmérsékletre

korlátozódnak annak érdekében, hogy a bevont műanyagalapokat úgy érleljék, hogy biztosítsák az alap épségét. Így a technika eddigi állása szerint az érlelési lépéseket legfeljebb 120°C és 130°C közötti hőmérséklettartományban végzik. Abban az esetben, ha olyan módszereket, amelyeket műanyagalapoknak ilyen cérium-oxid bevonókészítményekkel való bevonására fejlesztettek ki, üveg- vagy kvarcalapon használtunk és ezeket a műanyagalapokra alkalmas körülmények között érleltük, akkor a kapott abszorpció a bevont műanyagalapra kifejlesztett abszorpció nagyságrendjén volt. Az üveg- vagy kvarcalapokra rávitt bevonatok repedeztek és/vagy töredezték akkor, ha olyan magas hőmérsékletekre melegítettük azokat, amelyek a műanyaganyagalapok bevonására használt érlelési hőmérsékletek felett voltak.

Nagy erősségű lámpákon, amelyek kvarcházban vannak bezárva, a műanyagalapok bevonására kifejlesztett módszerekkel létesített bevonatok repedeznek akkor, ha a bevont kvarcházakat 1000°C feletti hőmérsékletekre, így 1100°C -ot megközelítő hőmérsékletekre melegítjük tartós használat során. Még akkor is, ha a lámpákat nem használjuk folyamatosan, a lámpák olyan hőmérséklet-ciklusoknak vannak kitéve, amelyek a környezeti hőmérséklet és az említett emelt hőmérsékletek között vannak. Ezek a széles hőmérséklet-ciklusok fokozzák annak a lehetőségét, hogy a bevonat repedezzen és töredezzék. Így tehát a szakterületen olyan módszerre volt szükség, amely lehetővé teszi olyan üveg- és kvarcbevonatok létesítését, amelyek kolloid cérium-oxid részecskéket tartalmaznak lényegében egyenletesen eloszolva valamely szilícium-dioxid alapú matrixban, továbbá e bevonatok biztosítják az ultraviolet sugárak

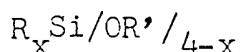
elnyelésének jól ismert előnyeit, miközben megszűnik a repedezett bevonat problémája, amely a bevont cikk emelt hőmérsékleteknek való kitételének a következménye és elhomályosulási problémákkal párosul, amelyek a kolloid cérium-oxid részecskék agglomerálódása miatt akkor történik, amikor az utóbbiak nincsenek eléggé passzizálva az oxid-matrixban.

A⁶⁵_Z 4 799 963. számú ~~USA-beli~~ szabadalmi leírásban Basil ~~et al.~~ olyan ultraibolya sugárzásnak ellenálló bevonatokat ismertetnek, amelyek cérium-oxidot tartalmaznak. Olyan bevonatokat, amelyek védik a műanyag alapot, így a polikarbonátot, ultraibolya sugárzás által okozott károsodástól, olyan vízes szőlőkből készítenek, amelyek kolloid cérium-oxidot és üvegszerű térhálós anyagokat tartalmaznak, amelyek fém-alkoxidokból, így alkoxi-szilánokból és más fém-alkoxidokból származnak. Az alkoxi-szilán valamely szerves alkoxi-szilán, így alkil-alkoxi-szilán vagy szervesfunkciós alkoxi-szilán lehet. Az alkoxid tartalmazhat alkil- vagy arilcsoportokat és nagyobb mértékben kondenzált formában létezhet, továbbá olyan hosszú lehet, hogy hidrolizálható alkoxidcsoportok maradnak vissza. Az alkoxid közvetlenül hozzáadható valamely vízes cérium-oxid szőlőhöz további oldószerrel, így alkohollal, vagy oldószer nélkül. Hidrolízis és kondenzációs polimerizálás megy végbe in situ. Más változatban az alkoxid részlegesen vagy teljesen hidrolizálva van és bizonyos mértékben kondenzálódott a cérium-oxid szőlővel történő kombináció előtt.

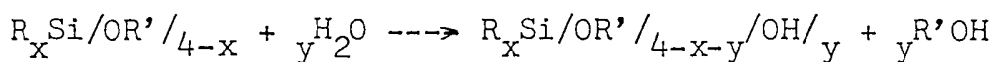
A keletkező szilán/cérium-oxid szőlő használható bevonó készítményként mind primer, mind védő fedőbevonatként valamely alapon vagy bevont alapon. A szilán/cérium-oxid szőlőt hozzáadhatják más bevonó

készítményekhez is ezek ultraibolya sugárzással szembeni ellenállásának a fokozása érdekében. Bármelyik esetben a bevonókészítmények alkalmazhatók minden hagyományos technikával, így permezezással, bemártással vagy szétoszlató bevonással. A készítményt szárítják és érlelik egységes, tartós bevonat készítése céljából, amely jól tapad a műanyagalapokra, így a polikarbonátra. A bevonat védi az alapot az ultraibolya-sugárzástól és erős, széles abszorpciós sávot szolgáltat 200 - 320 nanométer tartományban.

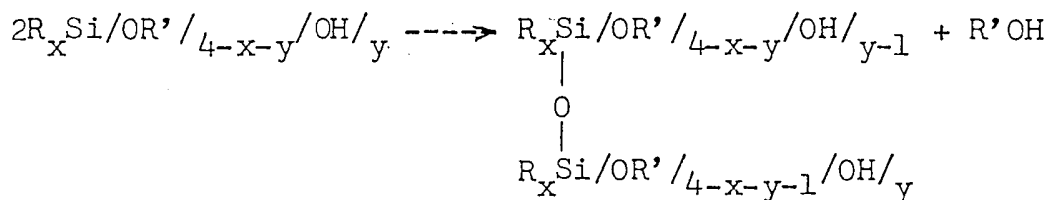
A hivatkozott szabadalmi leírásban Basil et al. szerzők által kidolgozott előnyös változatban részben hidrolizálva van az alkoxid a kolloid cérium-oxid vizes szől hozzáadása előtt. Előnyösen az alkoxid valamely



általános képletnek megfelelő alkoxi-szilán, ahol R valamely szerves gyök, R' kis molekulatömegű alkilcsoport és x 4-nél kisebb szám, így lehet nulla is. Az R szerves gyök előnyösen alkil-, vinil-, metoxi-etil-, fenil-, γ -glicidoxi-propil- vagy γ -metakriloxi-propil-csoportot képvisel. Az alkoxid hidrolizálása a következő általános reakció szerint megy végbe:

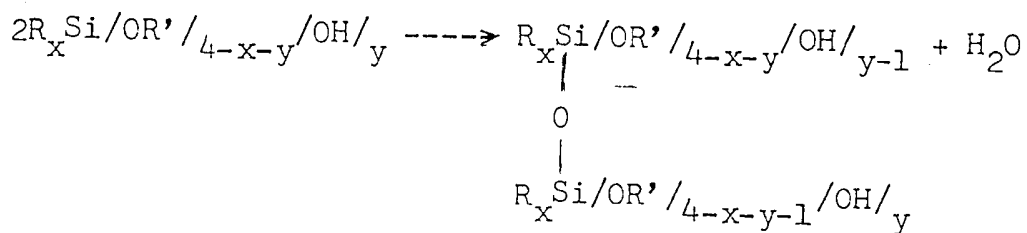


A hidrolizált alkoxid kondenzációja a következő általános reakciók szerint játszódik le:



vagy

- 6 -



További hidrolízis és kondenzáció következik.

Az alkoxidok kondenzációjának a pH-ja és foka szabályozható szükség esetén annak érdekében, hogy megelőzzék az elhomályosodást vagy a kicsapódást a cérium-oxid szóllal való keverés előtt. A cérium-oxid szól előnyösen körülbelül 20 - 30 százalék kolloid cérium-oxidot tartalmaz vízben, és a cérium-oxid részecskemérete elég kicsi ahhoz, hogy csökkentse a látható fényszóródást, előnyösen kisebb, mint 30 - 40 nanométer, főképpen pedig kisebb 10 nanométernél. Titán- és/vagy cirkónium-alkoxidok szintén lehetnek jelen ezekben a készítményekben, valamint kolloid szilícium-dioxidot is tartalmazhat a szól a dörzsállóság fokozása végett. A ~~Basil et al.~~ ^{nevezett szabadalmi leírás} feltalálók szerinti cérium-oxid bevonat által szolgáltatott ultraibolyasugárzás elleni védelem meghatározható a kvarc alapon lévő bevonat UV abszorpciós spektrumának a mérésével.

A 4 799 963. számú USA-beli szabadalmi leírásban ~~Basil et al.~~ ^{nevezett szabadalmi leírás} feltalálók két példát írnak le alaprétéggel ellátott polikarbonát alapra és két példát kvarc alapra, amelyek bevonásához olyan vízes szólokat használnak, amelyek kolloid cérium-oxidot és olyan térhálót alkotnak, amelyek fém-alkoxidot képeznek a bevonatok abszorpciójának a méréséhez. A szólok által formált bevonatok 7 tömegszázalék nagyságrendben és 4 - 5,5 mólsszázalék nagyságrendben tartalmaznak cérium-oxidot a bevonatok teljes fémoxidtartalmára vonatkoztatva. A bevonatokat 120 °C nagyságrendben lévő hőmérsékleteken érlelik.

- 7 -

A bevonat vastagságára 6,5 mikront adnak meg. A keletkező bevonatok abszorpciója 0,1 - 0,2/1 mikron bevonatvastagság.

A kolloid cérium-oxidot tartalmazó bevonatok csökkentik a ~~Basil et al. által~~ leírt I. és II. példák szerinti polikarbonát-cikkeknek azt a hajlamát, hogy megsárguljanak és rideggé váljanak UV sugárzás hatására. A kvarchoz használt bevonatok fokozzák a III. és IV. példák szerinti kvarc-cikkek UV abszorpcióját. Nem tesznek említést arról, hogy ezeket a bevont cikkeket vizsgálták-e emelt hőmérsékleteken annak meghatározására, hogy ezek a bevonatok mennyire ellenállóak repedésekkel szemben emelt hőmérsékleteken.

Az 546 484. számú 1990. június 29-i USA-beli találmányi bejelentésben Lin et al. olyan dörzsölésnek ellenálló alkoxi-szilán szerves hibrid polimereket ismertetnek, amelyek kolloid cérium-oxidot tartalmaznak ultraibolya abszorpciós tulajdonságok számára, amelyeket olyan sziloxán-készítményekből állítottak elő, amelyek polivinil-pirrolidont is tartalmaznak és nátrium-acetátot alkalmaznak olyan rideg átlátszó műanyagalapokhoz, amelyeket akril-alapozóval kezeltek ötperces bemártással szobahőmérsékleten és 120 °C-on érleltek olyan érlelt bevonat kialakítására, amely bevonat körülbelül négy mikronnyi előnyös vastagságú. A polivinil-pirrolidont azért alkalmazták, hogy optimalizálja a filmképzést és a nátrium-acetátot azért adagolták, hogy elősegítse a sziloxán-polimer érését előnyösen 80 °C-os tartományban.

Az előzőekből látható, hogy a találmány kidolgozása előtt ismert volt műanyag- és kvarcalapoknak olyan szől-gél készítményekkel való bevonására, amelyek kolloid cérium-oxid részecskéket tartalmaztak valamely szervetlen oxid-matrixban, amelyeket al-

koxi-szilán és/vagy más fém-alkoxid hidrolizálásával és kondenzálásával készítették annak érdekében, hogy növeljék a bevont alapok UV elnyelőképességét és csökkentsék az alapok UV sugárzásnak való kitételét. Az érlelést olyan hőmérsékleteken végezték, amelyek elegendőek voltak ahhoz, hogy a bevonatot az alaphoz kössék anélkül, hogy károsítanák a műanyagalapot. A technika állásának ismertetésénél nem történt említés arról, hogy az alacsony érlelési hőmérsékletek, amelyeket a műanyagalapoknak ilyen szól-gél készítményekkel történt bevonása után alkalmaztak, nem lennének alkalmasak repedésmentes bevonatok biztosítására kvarc- vagy üvegalapokon, ha a kvarc- vagy üvegalapok ki vannak téve emelt hőmérsékletek hatásának az alacsony érlelési hőmérsékleten történt érlelés után, amely megfelelő a műanyagalapok számára. A technika állásában arról sem történik említés, hogy a kolloid cérium-oxid részecskék koncentrációi a szól-gél készítményekben szükségessé tettek olyan vastagságú bevonatokat, amelyek fontosak voltak valamely kívánt nagy fokú abszorpcióhoz azért, hogy repedésmentes, nem töredező bevonatot kapjanak.

A szakirodalomban nincs utalás arra nézve, hogy a magasabb érlelési hőmérsékleteket a bevonás után csökkenteni kellene és éppen ki kellene küszöbölni az olyan üveg- vagy kvarcalapok repedéseit, amelyek olyan szól-gél készítményekkel vannak bevonva, amelyek kolloid cérium-oxid részecskéket tartalmaznak akkor, amikor a bevont alapok emelt hőmérsékletek hatásának vannak kitéve és/vagy ha olyan bevonókészítmények kerülnek alkalmazásra, amelyek nagyobb koncentrációkban tartalmaznak kolloid cérium-oxidot, mint azok, amelyeket a technika állása szerint használtak annak érde-

kében, hogy olyan bevonatokat készítsenek, amelyek nagyobb fokú abszorpcióval rendelkeznek vastagságegységre vonatkoztatva, mint azok, amelyeket az ismert módszerek szerint kaptak és emellett a szől-gél bevonat jobban kötődjék az üveg- vagy kvarcalaphoz bármely kívánt abszorpció számára.

A találmány tárgya repedezésmentes és 1000°C-on optikailag átlátszó bevont cikk, üveg- vagy kvarc-alapú és olyan bevonattal rendelkezik, amelynek az abszorpcióképessége 1 - 3/1 mikron bevonatvastagság 320 nm-nél és kolloid cérium-oxid részecskéket tartalmaz szilícium-dioxid-alapú mátrixban, ahol a bevonat legalább 40 tömeg% cérium-oxidot tartalmaz a cérium-oxid részecskéket tartalmazó mátrix összes fémoxid-tartalmára vonatkoztatva, és ~~abszorpciója 320 nm-nél 1-3, 1 μ bevonatvastagságra vonatkoztatva.~~

Ugyancsak a találmány tárgya a termékek előállítás, melynek során

- i) valamely alkoxi-szilát és kolloid cérium-oxid részecskék vizes diszperzióját elegyítjük,
- ii) a kapott elegyet keverve a kolloid részecskéket egyenletesen diszpergáljuk a keverékben,
- iii) a keveréket az üveg- vagy kvarcalap felületére hordjuk fel, és
- iv) a kapott bevont cikket 500 és 1100°C közötti hőmérsékleten hevítjük;

és a cérium-oxidot a bevonatban a cérium-oxid részecskéket tartalmazó mátrix összes fémoxid-tartalmára számítva legalább 40 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

A találmány szerinti cikkeknel csökken az UV sugárzás üveg- vagy kvarcburákban foglalt lámpákból széles hőmérséklettartományban és hosszabb ideig történő használat esetén is. Kvarcburák, különösen olyanok, amelyek nagy erősségű lámpákat fogadnak be, és amelyek nagy UV sugárkoncentrációval rendelkező energiát sugároznak, be vannak vonva olyan szől-gél bevonattal, amely nagy koncentrációban tartalmaz kolloid cérium-oxid részecskéket szilícium-dioxid matrixban, amely magában foglalhat cirkónium-, titán- és/vagy alumínium-oxidokat és/vagy más fémoxidokat. Nagy cérium-oxid koncentráció esetén /amely több, mint 40 tömegszázalék, és ez az érték több, mint 20 mólszázaléknak felel meg a találmány esetében, összehasonlítva a technika állásával, amely 10 tömegszázalékkal kevesebb és ez kevesebb, mint 8 mólszázalék/ a bevonatban, amely a szől-gél készítmény alkalmazásának és érlelésének az eredménye, a találmány olyan bevonatokra vonatkozik, amelyeknek az abszorpcióképessége 1 - 3,2 nagyságú 1 mikron bevonatvastagságra számítva, míg a technika állása szerinti bevonatoknál 0,1 - 0,25 nagyságú 1 mikron bevonatvastagságra vonatkoztatva 320 nanométer hullámhossznál.

Ezenkívül, mivel az alkalmazott szől-gél bevonatokat körülbelül 500 °C-tól 1000 °C feletti hőmérsékletekig terjedő hőmérsékleteken kezeljük a technika állása szerinti 80 - 130 °C nagy-

ságrendű érlelési hőmérsékletek helyett, a keletkező bevonatok nem nagyon könnyen repedeznek vagy töredeznék, ha a találmány szerint készített üveg- vagy kvarcalapokat $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ot megközelítő magas hőmérsékletek és/vagy környezeti hőmérséklet és $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ feletti hőmérséklet közötti ciklusok hatásának tesszük ki.

A technika állásában azt állítják, hogy szükség van a műanyagalapok alapozására a szól-gél bevonattal történő bevonás előtt. Munkánk során viszont felismertük, hogy az üveg- vagy kvarcalapokat nem szükséges alapozni olyan szól-gél készítmények használata esetén, amelyek nagyobb koncentrációban tartalmaznak kolloid cérium-oxidot, mint a ~~z~~ technika állása szerinti bevonatok.

A technika állása szerint alkalmazott cérium-oxid kolloid részecskéi $5 - 15$ nanométer részecskeméretűek. Mivel az ilyen tartományban lévő részecskék jó UV abszorpciót biztosítanak a bevonatokban körülbelül 5 mikron vastagságú tartományban, jobb eredményeket lehet elérni akkor, ha a kolloid cérium-oxid átlagos részecskemérete 5 nanométer nagyságú és főképpen akkor, ha a kolloid cérium-oxid részecskék nagy hányada $3 - 5$ nanométer mérettartományban van, és a kolloid cérium-oxid részecskék koncentrációja a keletkező bevonatban több 40 tömegszázaléknál a fémoxid egész tömegére vonatkoztatva az érlelt bevonatban.

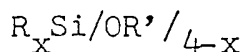
Az előnyös bevonatok azok, amelyek üveg- vagy kvarcbúrák bevonásával védik a környezetet és a búrák nagy erősségű lámpákat foglalnak magukban. A bevonást olyan szól-gél készítményekkel végezzük, amelyek kolloid cérium-oxidot és olyan üvegszerű térhálósanyagokat tartalmaznak, amelyek fémoxidokból, így alkoxi-szilánokból és más fémalkoxidokból származnak.

- 12 -

Az alkoxi-szilánok lehetnek szerves alkoxi-szilánok, így alkoxi-alkil-szilánok vagy szervesfunkciós alkoxi-szilánok. Az alkoxid tartalmazhat alkil- vagy arilcsoportokat és dimer vagy nagyobb kondenzált formában létezhet, vagy olyan hosszú lehet, hogy maradnak hidrolizálható alkoxicsoportok. Az alkoxidot közvetlenül hozzáadhatjuk a cérium-oxid szálhoz további oldószerrel, így alkohollal, együtt vagy anélkül. A hidrolízis és a kondenzációs polimerizáció in situ megy végbe. Más változatban az alkoxidot részben vagy teljesen hidrolizálhatjuk és bizonyos mértékig kondenzálhatjuk a cérium-oxid szállal történő kombinálás előtt.

A keletkező szilán/cérium-oxid szált használhatjuk bevonókészítményekként olyan üveg- vagy kvarcalaphoz, amelyet nem szükséges alapozni. A bevonást bármilyen hagyományos módszerrel végezhetjük, így szórással vagy permetezéssel, bemártással vagy szétoszlató bevonással. A készítményt szárítjuk és érleljük egyenletes, tartós bevonat készítése érdekében, amely jól tapad az üveg- vagy kvarcalaphoz. A bevonat erős, széles abszorpciós sávot ad 320 nanométer alatt, amely védi a környezetet azzal, hogy körülveszi a nagy erősségű lámpák számára készült búrát.

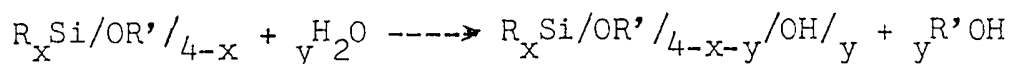
Egy előnyös kiviteli alaknál valamely alkoxidot csak részben hidrolizálunk a kolloidnak a vízes cérium-oxid szálhoz történő hozzáadás előtt. Az alkoxid előnyösen valamely



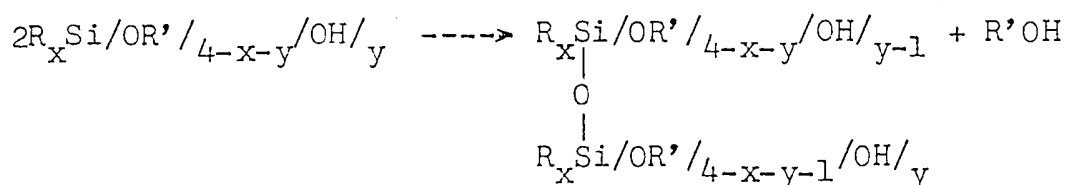
általános képletű alkoxi-szilán, amelyben R valamely szerves gyök, R' pedig kis molekulatömegű alkilgyökök közül kerül ki és x értéke 4-nél kisebb szám, így nulla is lehet. Az R szerves gyök előnyösen alkilcsoport, vinilcsoport, metoxi-metil-csoport, fenil-

- 13 -

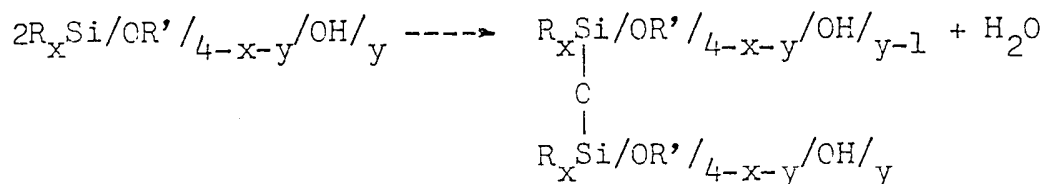
csoport, γ -glicidoxi-propil-csoport vagy γ -metakriloxi-propil-csoport. Az alkoxid a következő általános reakció szerint hidrolizálódik:



A hidrolizált alkoxid kondenzálódása a következő általános reakciók szerint megy végbe:



vagy



További hidrolízis és kondenzáció következik.

A pH-t és/vagy alkoxidok kondenzációjának a fokát - szükség esetén - pontosan beállíthatjuk annak érdekében, hogy megelőzzük az elhomályosodást, a kicsapódást a cérium-oxid szóllal történő keverés folyamán. A cérium-oxid szől előnyösen körülbelül 10 - 30 százalék kolloid cérium-oxidot tartalmaz vízben, ahol a kolloid cérium-oxid részecskemérete elég kicsi ahhoz, hogy csökkentse a látható fény szóródását, így előnyösen kisebb, mint 30 - 40 nanométer, különösen pedig 10 nanométernél kisebb. Titán-, cirkónium-, bór- és/vagy alumínium-alkoxidok és/vagy más fémoxidok szintén lehetnek a találmány szerinti készítményekben, de kolloid szilícium-dioxid is jelen lehet. A kolloid cérium-oxid vízes diszperziójának a mennyisége, amelyet más alkoxidokkal ke-

verünk, olyan mértékű, amely olyan bevonat készítését teszi lehetővé, amely legalább 40 százalék kolloid cérium-oxidot tartalmaz a végső bevonatban lévő fémoxidok egész tömegére vonatkoztatva.

Valamely üveg- vagy kvarcalapot bevonhatunk oly módon, hogy bemártjuk vagy bemerítjük a bevonó készítménybe és lecsepegtetjük. A keletkező bevonat vastagsága nem függ az alapnak a bevonó készítményben való tartózkodási idejétől, de függ attól a sebességtől, amelynél az alapot elkülönítjük a bevonó készítménytől. A bevonó készítményt általában szobahőmérsékleten tartjuk akkor, amikor az alapot kivesszük belőle, de a bevonó készítmény hőmérséklete el is térhet szobahőmérséklettől.

Bemártásnál valamely kvarcbúrával ellátott lámpát bemártunk a készítménybe és 17,75 - 154 mm/sec sebességgel visszahúzzuk a készítményből a kívánt bevonat vastagságától és a lámpa alakjától függően.

Bemerítésnél valamely kvarcbúrával ellátott lámpát besüllyesztünk a készítménybe, amely 17,75 mm-es gőz-zónával rendelkezik és a készítményt lecsepegtetjük gravitáció útján vagy 17,75 - 154 mm/sec sebesség mellett leszívattjuk.

A bevonatokat szórással vagy permetezéssel is felvihetjük az alapra. Így például az alapot egy körbefutó permetező vezetékben tartjuk, amely hígított bevonó készítményt adagol az alapra miközben ez utóbbi nagy sebességgel forog.

Miután a bevonatot rávittük az alapra, a bevont alapot emelt hőmérsékletre melegítjük a bevonó készítmény alkoxid-alkotójától és attól a hőmérséklettől függően, amelynek a bevont cikk ki lesz téve a használat során. Számos alkoxid-készítmény körülbelül 1000

- 15 -

C° -on való érlelést kíván és azt a hőmérsékletet igényli, amelyre a nagy erősségű lámpa felmelegíti a bevont kvarcbúrát a használat folyamán. Más alkoxid-készítmények, amelyek a bevonó készítmény egy komponensét alkotják, alkalmasak olyan szől-gél bevonat képzésére, amely cérium-oxidot tartalmaz, amely fenntartja az UV elnyelőképességét és repedezésmentes jellemzőit, továbbá lehetővé tesz olyan hőmérsékleteknek való kitételt, amely a környezeti hőmérséklet és körülbelül $1000\ C^{\circ}$ között változik a körülbelül $550\ C^{\circ}$ -os kezdeti hőkezelés után.

A következőkben ismertetésre kerülő példák a találmány jobb megértésére szolgálnak. Magától értetődik, hogy bizonyos kis mennyiségű adalékok jelen lehetnek a bevonó készítményekben a pH és más tényezők szabályozása érdekében anélkül, hogy a találmány oltalmi körét túllépnénk. A példákban ismertetésre kerülő teszteknel az alkalmazott cérium-oxid átlagos részecskemérete 5 nanométer nagyságig terjed, a részecskék jelentős részénél a részecskeméret 3 - 5 nanométer tartományban mozog.

A leírásban, példákban és igénypontokban a részek, százalékok és arányok tömegrészekre, tömegszázalékokra és tömegarányokra vonatkoznak, amennyiben márként nem adjuk meg. Az elnyelési tényező az aktuális sugárzás eredeti intenzitása és az áteresztett sugárzás intenzitása arányának logaritmus: $A = \log I_0/I$.

1. példa

75 gram 20 százalékos kolloid cérium-oxidot tartalmazó vízes szólt /Rhone-Poulenc/ szobahőmérsékleten keverünk. Ezután 10 gram metil-trimetoxi-szilán /Union Carbide A-163/ és 10 gram tetraetil-ortoszilikát /TEOS/ elegyét adjuk keverés közben a cérium-oxid-

hoz és a keletkező elegyet 3 óra hosszat keverjük szobahőmérsékleten. Ezt követően 10 gram 2-propanolt, 5 gram diaceton-alkoholt és 0,1 gram fluor-szulfaktánt /Dupont FSN/ adunk az előző elegyhez és az egészet éjszakán át keverjük szobahőmérsékleten. Ezután egy kvarclapot merítünk az elegybe és állandó sebességgel húzzuk vissza, hogy 0,6 - 0,9 mikron vastagságú bevonat alakuljon ki a lapon. A bevont alapot 1000°C -ra melegítjük és így olyan bevonatot kapunk, amely 2,4 abszorpcióképességgel rendelkezik 320 nanométernél. A lapnál nem jelentkeznék repedezések a bevonatban környezeti hőmérsékletre történő ismételt hűtés és 1000°C -ra történő ismételt melegítés után sem. A cérium-oxid koncentrációja az érlelt bevonatban 67,29 tömegszázalék, illetve 44,76 mólszázalék az egész fémoxidtartalomra vonatkoztatva. A bevonat abszorpcióképessége becslés szerint 3,2/1,0 mikron bevonatvastagság 320 nanométernél.

2. példa

Ugyanolyan mennyiségben alkalmazzuk és ugyanazon alkotóanyagokat elegyítjük egymással, mint az 1. példa esetén, de a bevont kvarclapot 550°C melegítjük, utána szobahőmérsékletre hűtjük és ezt követően 1000°C -ra melegítjük. A bevonat repedezett 1000°C -ra történő újramelegítéskor. A bevonat abszorpcióképessége a kezdeti melegítés és hűtés után 2,4 volt.

3. példa

Ugyanolyan mennyiségű és ugyanolyan alkotóanyagokat elegyí-

- 14 -

tünk, ahogy az 1. és 2. példánál és a kvarclapokat felmelegítjük, ahogy az 1. példánál, utána szobahőmérsékletre hűtjük és ismét bemerítjük a keletkező 1. példa szerinti elegybe, majd ismét $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra melegítjük. A többrétegű bevonat megmarad és repedezésmentes szobahőmérsékletre történő hűtés és $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra való újramelegítés után is.

4. példa

A 2. példát megismételjük egy második bevonat alkalmazására $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on történő érlelésnél. A többszörös réteg repedezik, ha $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra melegítjük szobahőmérsékletre történő hűtés után.

5. példa

25 gram γ -glicidoxi-propil-trimetoxi-szilánt /Union Carbide A-187/ szobahőmérsékleten keverünk. Ezután 10 gram titán-tetraizopropoxidot /TPT/, 1,6 gram vizet és 0,25 g ecetsavat adunk az A-187-hez. Ezután 65 gram 20 százalékos kolloid cérium-oxidot adunk vízes diszperzió formájában lassú ütemben az így kapott elegyhez és a keletkező elegyet éjszakán át keverjük szobahőmérsékleten. A következő napon 30 gram 2-propanolt, 15 gram diaceton-alkoholt és 0,1 gram fluorozott felületaktiv anyagot /DuPont FSN/ adunk az elegyhez és az egészet szobahőmérsékleten keverjük. Ezt követően kvarclapot merítünk a reakcióelegybe és $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra melegítjük azt annak érdekében, hogy 0,6 - 0,9 mikron vastagságú bevonatot alakítsunk ki a lapon, amely bevonat 2,4 abszorpcióképességgel rendelkezik 320 nanométernél. Egy másik kvarclapot

- 18 -

a keletkező elegybe történt bemártás után 550°C -ra melegítünk és így 1,6 nagyságú abszorpcióképességet érünk el 320 nanométer-nél és 0,6 - 0,9 mikronos vastagságnál. Mindkét film kiválóan ellenáll repedezésnek 1000°C -ra történő melegítéskor szobahőmérsékletre való hűtés után. Egymásután több réteget alkalmazunk és szobahőmérsékletre hűtünk, majd 1000°C -ra melegítünk és ezen a hőmérsékleten hagyunk repedezés keletkezése nélkül. A keletkező bevonatok cérium-oxid koncentrációja 58,65 tömegszázalék /34,88 mólszázalék/ a bevonatokban lévő összes szilícium-dioxid, titán-oxid és cérium-oxid összmenyiségére vonatkoztatva.

6. példa

25 gram Ludox LS /DuPont/ és olyan kolloid szilícium-dioxid szől vízes diszperzió, amely 30 százalék szilícium-dioxidot tartalmaz, valamint 2 gram ecetsav elegyét szobahőmérsékleten keverjük. Az elegyhez hozzáadunk 35 gram γ -glicidoxi-propil-trimetoxi-szilánt /A-187/ lassú ütemben és az egészet fél óra hosszát keverjük. Ezt követően 65 gram kolloid cérium-oxid 20 százalékos vízes diszperzióját adjuk lassú ütemben az elegyhez és az egészet szobahőmérsékleten keverjük éjszakán át. Ezután 30 gram metil-alkohol és 0,1 gram fluorozott felületaktiv anyag /DuPont FSN/ elegyét adjuk az előző elegyhez és az egészet szobahőmérsékleten keverjük. Kvarclapokat mártunk a keletkező elegybe és a lapokat olyan sebességgel húzzuk vissza, hogy 1,6 - 2,1 mikron vastagságú bevonat alakuljon ki, amely 2,8 abszorpcióképességgel rendelkezik, és amely becslés szerint megfelel 1,5/1,0 mikron

vastagság abszorpcióképességnek 320 nanométer hullámhossznál. Egyes bevont kvarclapokat 550 C°-ra, másokat pedig 1100 C°-ra melegítünk. Bármelyik hőmérsékletre melegített lapok kiválóan ellenállnak repedezésnek szobahőmérsékletre történő lehűtés és 1100 C°-ra történő ezt követő melegítés után. Ezek a bevont lapok szintén alkalmasnak bizonyultak többszörös bevonóréteg hordozására repedezés nélkül. A keletkező bevonatok elemzése szerint azok 44,15 % /21,66 mólszázalék/ cérium-oxidot és 55,68 % /78,33 mólszázalék/ szilícium-dioxidot tartalmaznak.

7. példa

65 gram 20 százalékos vízes kolloid cérium-oxid szől és 2 gram ecetsav elegyét szobahőmérsékleten keverjük. A kevert elegyhez lassen hozzáadunk 35 g γ -glicidoxi-propil-trimetil-sziloxánt /A-187/. Az adalékkal kombinált elegyet 4 óra hosszat keverjük, majd hozzáadjuk 50 gram metanol és 0,1 gram fluorozott felület-aktiv anyag /DuPont FSN/ elegyét és az egészet szobahőmérsékleten keverjük. Ezt követően kvarclapokat mártunk a kombinált elegybe és olyan sebességgel húzzuk vissza azokat, hogy 0,6 - 0,9 mikron vastagságú bevonat alakuljon ki rajtuk. A bevonatok abszorpcióképessége 1,6, amely becslés szerint megfelel körülbelül 2,1/1 mikron abszorpcióképességnek. A bevont lapokat 550 C°-ra való melegítéssel érleljük és megfigyelésünk szerint a bevonat érzékeny repedezésre szobahőmérsékletre történt hűtést követő 1100 C°-ra való melegítéskor. Más bevont alapok, amelyeket 1100 C°-ra való melegítéssel érleltünk nem csökkentik a repedezést szobahőmérsékletre történő hűtést követő 1100 C°-ra való újramelegítés után.

Többszörös réteget bevontunk anélkül, hogy az eredeti rétegeket érleltük volna 1100 C°-ra való melegítéssel azért, hogy repedezzenek. A bevonat elemzése azt mutatja, hogy a cérium-oxid mennyisége 59,37 százalék /33,76 mólszázalék/ és a szilícium-dioxid mennyisége 40,63 százalék /66,24 mólszázalék/.

8. példa

A 7. példában leírt módon 18,8 gram Ludox AS, ammónium-hidroxiddal stabilizált vízes kolloid szilícium-dioxid szől, amely 40 százalék szilícium-dioxidot tartalmaz, és 2 gram jégecet elegyét szobahőmérsékleten keverjük. Ezután 25 gram A-187-et adunk az elegyhez és az egészet 15 percig keverjük. Ezt követően 65 gram 20 százalékos vízes kolloid cérium-oxid diszperziót adunk lassan az elegyhez és az egészet éjszakán át keverjük szobahőmérsékleten, majd a keletkező oldatot 0,03 gram DuPont FSN felületaktív anyaggal kezeljük. Kvarclapokat mártunk az oldatba és olyan sebességgel húzzuk vissza azokat, hogy megközelítően 1,5 mikron vastag bevonat rakódjék rájuk. A bevont alapok abszorpcióképessége körülbelül 2,5 nagyságú 320 nanométernél 1000 C°-on történt hőkezelés után.

9. példa

A 8. példában leírt módszert alkalmazzuk, de a Ludox AS kolloid szilícium-dioxid szől helyett 25 gram Nalco 1034A kolloid szilícium-dioxid szólt használunk. A 8. példában megadott hőkezelés után a bevonat megközelítőleg 2,7 mikron vastag és az ab-

szorpcióképessége 5-nél nagyobb 320 nanométernél.

10. példa

65 gram 1. példában leírt vízes kolloid cérium-oxid szólt keverünk szobahőmérsékleten. Ezután 25 gram Nyacol Al-20-at, egy 20 százalék Al_2O_3 -at tartalmazó vízes kolloid alominium-oxid szólt~~ly~~ adunk a cérium-oxid szólhoz keverés közben. Ezt követően 25 gram A-187-et adunk az elegyhez és a reakcióelegyet éjszakán át keverjük szobahőmérsékleten, majd 20 gram 2-propanol, 10 gram diaceton-alkohol és 0,15 gram DuPont FSN elegyét adjuk keverés közben az ily módon kapott elegyhez. Kvarclapokat kezelünk az oldattal és a 9. példában leírt módon melegítjük azokat. Ily módon 2 mikronnál nagyobb vastagságú bevonatokat kapunk, amelyeknek az abszorpcióképessége 4-nél nagyobb 320 nonaméternél.

11. példa

25 gram A-187-et keverünk szobahőmérsékleten, majd hozzáadunk 10 gram 2-propanolt és 1,6 vízből és 0,03 g tömény HNO_3 -ból álló elegyet. A keletkező elegyet 1/2 óra hosszat keverjük szobahőmérsékleten. Ezután 5 gram titán-tetraizopropoxid és 5 gram cirkónium-n-propoxid /Alfa/ elegyét 2 percig keverjük szobahőmérsékleten és utána hozzáadjuk az előző elegyhez, majd az egészet 1/2 óra hosszat keverjük szobahőmérsékleten. Ezt követően 65 gram 1. példa szerinti vízes kolloid cérium-oxid szólt adunk az előző elegyhez és a keletkező reakcióelegyet két óra hosszat keverjük szobahőmérsékleten. A reakcióelegyhez keverés

- 22 -

közben hozzáadjuk 30 gram 2-propanol, 15 gram diaceton-alkohol és 0,1 gram DuPont FSN elegyét. Ezután kvarclapokat kezelünk a kapott oldattal és a bevont lapokat az előző példákban megadott módon melegítjük és így hasonló teljesítményű bevonatokhoz jutunk.

12. példa

A 10. példában leírt módszer szerint járunk el, de a kolloid aluminium-oxid szől helyett 35 g Nyacol Zircon szólt alkalmazunk vízes kolloid cirkónium-oxid szőlban.

A példákban ismertetett sikeres vizsgálatokból levont következtetéseket az alábbiakban foglaljuk össze.

A nagyobb kolloid cérium-oxid koncentrációk azokban az UV-abszorbeáló bevonatokban, amelyek olyan hidrolizálható szilícium-alkoxidokból származnak, amelyek szől-gél készítményeken alapulnak, nagyobb abszorpcióképességgel rendelkeznek, mint azok a technika állása szerinti készítmények, amelyeknek kisebbek a kolloid cérium-oxid koncentrációi az említett szől-gél készítményekben, és olyan esetekben, ahol a bevont kvarclapok 1000 C° feletti hőmérsékleteknek és/vagy olyan hőmérsékletek hatásának lesznek kitéve, amelyek szobahőmérséklet és az említett hőmérsékletek között váltakoznak, továbbá magas érlelő hőmérsékletekre van szükség az üveg- vagy kvarcfelületeknek az említett szől-gél készítményeknek való kitétel után, amelyek kolloid cérium-oxid részecskéket lényegében egyenletesen eloszolva tartalmaznak a szől-gél készítményekben, annak érdekében, hogy csökkentsék vagy inkább megszüntessék a repedezést és a töredezést. A kolloid cérium-oxid részecskék számára

szükséges legkisebb koncentrációnak előnyösen meg kellene haladnia a 40 százalékot, amely közelítőleg 20 mólszázaléknak felel meg ahhoz, hogy 1 - 3 abszorpcióértéket biztosítson 320 nanométer hullámhossznál 2 mikron vastagságú vagy vékonyabb bevonatokban. Szokásosan 500 C° és 1000 C° közötti érlelő hőmérsékleteket alkalmazunk különböző szől-gél bevonó készítmények számára attól függően, hogy az érlelt bevonat mennyire hajlamos repedezésre és/vagy töredezésre az újrahevítés után. Azok a bevonatok, amelyek mentesek repedésektől, optikailag átlátszóak.

A találmány fontosságával összhangban a találmányt nézetünk szerint pontosan leírtuk és részleteztük azokat a változatokat, amelyek előnyösek. Magától értetődik azonban, hogy különböző változtatások végezhetők a találmány szellemében, amennyiben azok a találmány oltalmi körén belül maradnak.

56.785/SZE

- 24 -

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Repedezésmentes és 1000°C-on optikailag átlátszó, ~~be-~~
~~vont cikk~~, ^{bevonat cikk, ami} üveg- vagy kvarc-alapú ~~és~~ olyan bevonattal rendelkezik,
amelynek ⁽¹⁻³⁾ az abszorpcióképessége ~~1-3~~ 1 mikron bevonatvastagságú ^{hullámhosszra vonatkoztatva} 320 nm-nél és kolloid cérium-oxid részecskéket tartalmaz szilícium-dioxid-alapú mátrixban, azzal j e l l e m e z v e, hogy a bevonat legalább 40 tömeg% cérium-oxidot tartalmaz a cérium-oxid részecskéket tartalmazó mátrix összes fénoxid-tartalmára vonatkoztatva.

2. Az 1. igénypont szerinti bevont cikk, azzal jellemezve, hogy a szilícium-dioxid mátrixa a titán-, cirkónium-, bór- és alumínium-oxid közül legalább egyet tartalmaz.

3. A 2. igénypont szerinti bevont cikk, azzal jellemezve, hogy a szilícium-dioxid-alapú mátrix titán-oxidot tartalmaz.

4. A 3. igénypont szerinti bevont cikk, azzal jellemezve, hogy titán-dioxidként titán-tetraizopropoxidot tartalmaz.

5. Az 1 - 4. igénypontok bármelyike szerinti bevont cikk, azzal jellemezve, hogy a cérium-oxid kolloid részecskéinek átlagos részecskemérete 5 nm nagyságú.

6. Az 5. igénypont szerinti bevont cikk, azzal jellemezve, hogy a cérium-oxid kolloid részecskék részecskemérete 3 - 5 nm tartományban van.

7. Az 1 - 6. igénypontok bármelyike szerinti bevont cikk, azzal jellemezve, hogy a bevonat maximális vastagsága 2 mikron.

8. Az 1 - 7. igénypontok bármelyike szerinti bevont cikk, azzal jellemezve, hogy az többrétegű bevonatot tartalmaz.

9. A 8. igénypont szerinti bevont cikk, azzal jellemezve, hogy a bevonatok maximális vastagsága 2 mikron.

10. Az 1. igénypont szerinti bevont cikk, azzal jellemezve, hogy a szilícium-dioxid-alapú mátrix valamely $R_xSi/OR'/4-x$ általános képletű szerves alkoxi-szilán, amely

R jelentése alkil-, epoxi-, glicidoxi- vagy akrilfunkciós csoport,

R' jelentése metil-, etil-, propil- vagy butilcsoport, és

x értéke legalább 1 és 4-nél kisebb.

11. A 10. igénypont szerinti bevont cikk, azzal jellemezve, hogy a szerves alkoxi-szilán epoxi-szilánt foglal magában.

12. A 10. igénypont szerinti bevont cikk, azzal jellemezve, hogy a szerves alkoxi-szilán gamma-glicidoxi-propil-trimetoxi-szilánt foglal magában.

13. A 10. igénypont szerinti bevont cikk, azzal jellemezve, hogy a szerves alkoxi-szilán metil-trimetoxi-szilán és tetraetil-ortoszilikát elegyét foglalja magában.

14. Eljárás az 1 - 13. igénypontok bármelyike szerinti bevont cikk előállítására, azzal jellemezve, hogy

- i) valamely alkoxi-szilá^{nt} és kolloid cérium-oxid részecskék vizes diszperzióját elegyítjük,
- ii) a kapott elegyet keverve a kolloid részecskéket egyenletesen diszpergáljuk a keverékben,
- iii) a keveréket az üveg- vagy kvarcalap felületére hordjuk fel, és
- iv) a kapott bevont cikket 500 és 1100°C közötti hőmérsékleten hevítjük;

és a cérium-oxidot a bevonatban a cérium-oxid részecskéket tartalmazó mátrix összes fémoxid-tartalmára számítva legalább 40 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alkoxi-szilánt legalább részlegesen hidrolizáljuk a kolloid cérium-oxid részecskékkel történő elegyítés előtt.

16. A 14. ^{vagy} és 15. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az ii) lépésben vizes kolloidális szilícium-dioxid-diszperziót is adunk az elegyhez.

17. A 14 - 16. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a vizes kolloidális cérium-oxid-diszperziót valamely alkohollal és felületaktív szerrel keverjük.

Melléklet: d
hu

A meghatalmazott

