

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(19)
ČESKÁ
REPUBLICA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **30.03.2012**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **02.10.2013**
(Věstník č. 40/2013)

(21) Číslo dokumentu:

2012-223

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C03C 17/25 (2006.01)

C03C 17/30 (2006.01)

G02B 1/11 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze Ústav
skla a keramiky, Praha 6, CZ
KAVALIERGLASS a. s., Praha 5, CZ

(72) Původce:

Matoušek Josef Prof. Ing. DrSc., Ohrobec, CZ
Šanda Ludvík, Praha 13, CZ
Mořka Otakar Ing., Praha 1, CZ
Zajíc Jiří Ing., Sázava, CZ
Dlasek Josef, Sázava, CZ

(74) Zástupce:

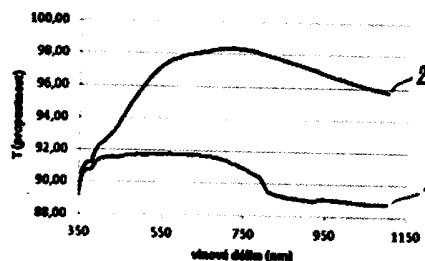
Ing. Marie Smrčková, patentový zástupce, Velflíkova 10,
Praha 6, 16000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy antireflexní vrstvy na
povrchu výrobků z křemičitých a
boritokřemičitých skel a antireflexní vrstva**

(57) Anotace:

Popisuje se způsob přípravy antireflexní vrstvy na bázi SiO_2 , kde se nejprve připraví směs pro získání solu ze dvou prekurzorů SiO_2 , a to alkoxidu křemíku a koloidní suspenze nanočástic SiO_2 v molárním poměru od 0,3 až do 9. Koloidní suspenze nanočástic SiO_2 je 30 až 50% vodná suspenze SiO_2 . Alkoxid křemíku je koncentrovaný TEOS tetraethoxysilan. Směs pro získání solu obsahuje: TEOS 22,5 až 45 mmol, SiO_2 koloidní suspenze ve vodě 6 až 60 mmol, neionogenní detergent 2 až 20 mmol, etanol 800 až 1500 mmol, acetylaceton 1 až 30 mmol, voda deionizovaná 50 až 200 mmol, 1 M HNO_3 či HCl 0,5 až 2 mmol. Vytvoření antireflexní vrstvy na povrchu skleněných výrobků se provádí v několika krocích za nárokových podmínek: smíchá se TEOS a SiO_2 ve formě koloidní suspenze ve vodě, neionogenní detergent, deionizovaná voda a minerální kyselina, a složky se míchají. Pak se přidají organická rozpouštědla ethanol a acetylaceton, a sol se dále míchá. Získaný sol se nanáší potahováním na povrch čistého skleněného výrobku. Následuje sušení a výpal. Po ukončení míchání se může sol nechat uzrát odležením. Antireflexní vrstva zvyšuje spektrální propustnost křemičitých a boritokřemičitých skleněných výrobků ve viditelné a blízké infračervené oblasti spektra až o 7 %.



Způsob přípravy antireflexní vrstvy na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých skel a antireflexní vrstva

Oblast techniky

10. Vynález se týká způsobu přípravy antireflexní vrstvy na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých skel, při němž se na čistý povrch skleněného výrobku nanáší sol pro přípravu antireflexní vrstvy na bázi SiO_2 . Sol se připraví ze směsi prekurzoru SiO_2 , organického rozpouštědla, anorganické kyseliny a vody, směs se podrobí míchání složek, po získání solu a jeho nanesení na výrobek se výrobek vysuší a vypálí,

15. Vynález se také týká antireflexní vrstvy na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých skel na bázi SiO_2 , která má tloušťku minimálně 80 nm a index lomu $n < 1,45$.

Dosavadní stav techniky

20. Z aplikačních možností antireflexních vrstev na sklech jsou v současnosti aktuální zejména skla používaná pro stavbu fotovoltaických elektráren a solárních kolektorů. U těchto skel je požadována odolnost vůči teplotním změnám, mechanická pevnost, odolnost vůči abrazivnímu účinku polétavého prachu a koroznímu působení ovzduší a vysoká spektrální propustnost světelného záření. S ohledem na tyto požadavky se k daným účelům používají

25. zejména skla s vysokým obsahem oxidu křemičitého a s nízkým obsahem oxidů, které způsobují absorpci světelného záření. Z průmyslově produkováných skel se nejčastěji používají sodnovápenatá skla plochá typu Float a boritokřemičitá skla typu Pyrex. Pro stavbu solárních kolektorů a fotovoltaických elektráren se přednostně používají trubice z boritokřemičitých skel. Skla typu PYREX®, mezi něž patří u nás vyráběné sklo SIMAX®

30. uspokojivě splňují většinu shora uvedených požadavků, avšak vzhledem k rostoucím požadavkům na zvýšení účinnosti solárních zařízení je požadováno zvýšení jejich světelné spektrální propustnosti. Spektrální propustnost skel obecně roste s klesajícím obsahem barvicích oxidů, zejména oxidů železa ve skle, který závisí na čistotě surovin použitých pro tavení skla, zejména na obsahu oxidů železa ve sklářském písku. Je známo, že i velmi nízký

35. obsah železa ve skle významně zvyšuje absorpci světelného záření, zvláště v případě, že železo je ve skle přítomno ve formě dvojmocného iontu. Např. sklo SIMAX® vyráběné s použitím čistých písků a dalších surovin vykazuje střední hodnotu spektrální propustnosti v oblasti viditelného a blízkého infračerveného záření cca 92% při tloušťce skla 3 mm.

s použitím čistých písků a dalších surovin vykazuje střední hodnotu spektrální propustnosti v oblasti viditelného a blízkého infračerveného záření cca 92% při tloušťce skla 3 mm.

Možnosti zvýšení spektrální propustnosti tohoto skla snížením absorpce světelného záření jsou omezené a ekonomicky nevýhodné. V současnosti jsou proto používány metody, které vedou ke zvýšení spektrální propustnosti snížením odrazu záření na povrchu výrobků vytvářením antireflexních povrchových vrstev.

Z teoretického hlediska lze dosáhnout snížení reflexe na nulovou hodnotu jestliže platí:

$$n_{\text{vrstva}} = (n_{\text{substrát}})^{1/2}$$

Z tohoto vztahu vyplývá, že při indexu lomu skla SIMAX $n = 1,474$ je ideální hodnotou indexu lomu pro antireflexní vrstvu $n = 1,214$.

Vrstvy, které splňují tuto podmínku nejsou s ohledem na další požadované vlastnosti k danému účelu vždy vhodné. Byly ověřovány vrstvy na bázi Teflonu ($n = 1,3$), kyseliny fluorokřemičité, fluoridu křemičitého a vrstvy oxidu křemičitého. Z těchto jednosložkových vrstev se jako nejvhodnější jeví vrstvy oxidu křemičitého. Vrstva ze slinutého SiO_2 vykazuje index lomu $n = 1,45$. Nanesení samotné vrstvy SiO_2 bez dalších zásahů cílených ke snížení indexu lomu takových vrstev, může proto snížit reflexi jen nepatrně.

V literatuře jsou uváděny postupy, založené na principu metody sol-gel, které spočívají v nanesení více vrstev např. na bázi vrstev z oxidu křemičitého a titaničitého [1].

Příprava takto složených vrstev zvyšuje riziko špatné reprodukovatelnosti vlastností vrstev a značně prodražuje získaný produkt. Z toho důvodu se v současnosti upřednostňují jednosložkové vrstvy na bázi SiO_2 , které umožňují určitou variabilitu indexu lomu změnou jejich porozity, nebo přidávkem přísad. S přihlédnutím k ekologickým aspektům přípravy vrstev a stabilitě jejich vlastností ve vzdušném prostředí se jako výhodnější jeví vrstvy z čistého SiO_2 s proměnnou porozitou. Ty lze připravit nejsnáze metodou sol-gel, přičemž se jako prekurzor použije koloidní suspenze SiO_2 ve vodě, nebo organická sloučenina, nejčastěji tetraethoxysilan – TEOS. Postupy použité pro přípravu vrstev s použitím těchto výchozích látek jsou popsány v několika článcích.

Vrstvy vytvořené s použitím koloidní suspenze oxidu křemičitého vykazovaly nejvyšší spektrální propustnost jestliže obsahovaly monodisperzní částice o velikosti cca 15 nm [2]. U těchto vrstev bylo dosaženo snížení integrální hodnoty odrazu světla z původních 8% u substrátu na 2,8% u substrátu s vrstvou. Tyto vrstvy mají špatnou adhezi ke skleněnému substrátu a pokusy o zlepšení adheze zvýšením teploty finálního výpalu vrstev vedly ke zvýšení integrální hodnoty odrazu světla a tím ke snížení hodnoty spektrální propustnosti. Zvýšení spektrální propustnosti o cca 5% oproti substrátu bylo dosaženo u vrstev připravených s použitím monodisperzních částic o velikosti 50 nm [3]. Také u těchto vrstev je nutné zlepšit jejich adhezi ke skleněnému substrátu zvýšením teploty výpalu opět za cenu mírného snížení spektrální propustnosti. Nedostatek malé mechanické odolnosti vrstev lze eliminovat použitím tetraethoxysilanu jako výchozího prekurzoru pro přípravu vrstev [4].

Porozita vrstev je u těchto vrstev řízena přísadou polyethylenglykolu (PEG) a Tritonu X-100 (neionický detergent, polyethylenglycoltercoctylfenylether $(C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n)$) s použitím amoniakální katalýzy. S těmito vrstvami, které jsou dostatečně mechanicky odolné, bylo dosaženo zvýšení světelné spektrální propustnosti z cca 91% u skleněného substrátu až na 97% u skleněného substrátu s vrstvou. Údaje o spektrální propustnosti skel jsou závislé na způsobu výpočtu z křivky spektrální propustnosti, rozsahu vlnových délek, v němž byla křivka spektrální propustnosti změřena a na způsobu měření spektrální propustnosti, zvláště na úhlu dopadu světelného svazku. V určité míře závisí tento údaj také na době, která uplynula mezi výpalem vrstvy a časem měření křivky spektrální propustnosti [5].

V této citované literatuře sušení antireflexní vrstvy probíhá zpravidla při teplotě 60 °C, doba sušení kolísá od 1 do cca 5 hodin, a výše teploty výpalu antireflexní vrstvy se pohybuje v rozmezí 460 až 560 °C, čas teplotní výdrže se pohybuje v rozmezí 1 až 6h.

V patentu US 2004/002918 A1 je pro přípravu antireflexní vrstvy na povrchu sodnovápenatého skla použita směs obsahující částice $[SiO_x(OH)_y]_n$ surfaktanty a alkohol ze které se přidavkem amoniaku a destilací získá stabilní koloidní suspenze částic SiO_2 ve vodě pro nanášení na povrch skla. Výhodou tohoto postupu je, že výpal nanesené vrstvy této koloidní suspenze lze spojit s termickým vytvrzením skla a získat tak výrobek s antireflexní vrstvou a se zvýšenou mechanickou pevností. Nevýhodou uvedeného postupu je práce s amoniakem a nutnost separace těkavých složek z výchozí směsi destilací. Podobné přednosti a nedostatky má postup přípravy antireflexních vrstev z oxidu křemičitého uváděný v patentu US 2002/0090519 A1.

Patent US 6,472,012 B2 je založen na nanášení roztoku alkoxidů křemíku v alkoholickém prostředí na povrch skla a následném vytvoření tenkého povrchového filmu v důsledku polykondenzačních reakcí. Postup je určen pro zlepšení spektrální propustnosti displejů typu LCD, PDP, optických skleněných prvků a pro výrobu antireflexních skel. Výhodou postupu je jednoduché složení a příprava výchozího roztoku, nevýhodou je obtížná regulace indexu lomu vrstvy změnou její pórovitosti.

Postup pro výrobu bezalkalických nebo nízkoalkalických skel se zvýšenou světelnou spektrální propustností založený na nanášení povrchové vrstvy s obsahem SiO_2 a P_2O_5 je uveden v patentu US 6,998,177 B2. Výhodou tohoto postupu je, že umožňuje připravit antireflexní vrstvu s dobrou adhezí k povrchu skel s nízkým nebo žádným obsahem alkalických oxidů. Nevýhodou je práce s agresivní kyselinou fosforečnou.

Podle patentu US 2010/0118400 A1 lze připravit antireflexní dvousložkovou vrstvu obsahující částice SiO_2 dispergované v matici TiO_2 . Mezi tuto antireflexní vrstvu a povrch skla je vložena mezivrstva s antikoročním účinkem. Výhodou tohoto řešení je možnost regulace pórovitosti antireflexní vrstvy v relativně širokém rozsahu, nevýhodou je složitější příprava výchozích roztoků a zvýšená obtížnost přípravy vrstvy spolu s ekonomickou náročností v důsledku dvojího povlakování povrchu skla.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody se odstraní nebo podstatně omezí způsobem přípravy antireflexní vrstvy na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých sklech, podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že pro antireflexní vrstvu na bázi SiO_2 se připraví směs pro získání solu ze dvou prekurzorů SiO_2 , a to alkoxidu křemíku a koloidní suspenze nanočástic SiO_2 v molárním poměru od 0,3 až do 9. Koloidní suspenze nanočástic SiO_2 je 30 až 50% vodná suspenze SiO_2 . Alkoxid křemíku je koncentrovaný TEOS – tetraethoxysilan. Směs dále obsahuje alkoholické rozpouštědlo a acetylaceton, minerální kyselinu, s výhodou kyselinu dusičnou nebo chlorovodíkovou, deionizovanou vodu a neionogenní detergent.

Hlavní výhodou tohoto způsobu je, že nárokováná příprava antireflexních vrstev umožňuje zvýšit spektrální propustnost křemičitých a boritokřemičitých skel ve viditelné a blízké IČ oblasti nanesením solu s dobrou adhezí k povrchu tohoto skla. Použitím optimálního molárního poměru alkoxidu křemíku a vodné suspenze nanočástic SiO_2 lze připravit jednorázovým potažením antireflexní povlak s proměnnou pórovitostí a příznivou hodnotou indexu lomu. Antireflexní povlak má velmi dobrou mechanickou odolnost a schopnost regenerace spektrální propustnosti po expozici výrobku s povlakem za atmosférických podmínek. Účinnost regenerace zaručuje zvýšenou spektrální propustnost oproti sklu bez antireflexní vrstvy.

Adhezi antireflexního povlaku k povrchu skleněného výrobku zvyšuje alkoxid křemíku. Zvýšené spektrální propustnosti je dosaženo přidavkem vodné suspenze SiO_2 a neionogenního detergentu. Obě složky ovlivňují pórovitost a index lomu antireflexního povlaku, snižují reflexi a tím zvyšují spektrální propustnost skleněného výrobku. Minerální kyselina, s výhodou HNO_3 nebo HCl , působí ve směsi jako katalyzátor hydrolyzy alkoxidu křemíku a následných polymeračních a polykondenzačních reakcí, které způsobí postupnou přeměnu solu v gel. Proces gelatinizace je ukončen při sušení vrstvy nanesené na skleněný výrobek.

V navrhovaném a dlouhodobě odzkoušeném řešení, obsahuje směs následující složky pro přípravu antireflexní vrstvy, a to 22,5 až 45 mmol TEOSu, 6 až 60 mmol SiO_2 koloidní suspenze ve vodě, 2 až 20 mmol neionogenního detergentu, 800 až 1500 mmol etanolu, 1 až 30 mmol acetylacetonu, 50 až 200 mmol deionizované vody a 0,5 až 2 mmol HNO_3 či HCl .

Způsob přípravy antireflexní vrstvy na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých skel podle tohoto vynálezu se provádí v několika následných krocích. Nejprve se připraví se směs smícháním TEOSu, SiO_2 ve formě koloidní suspenze ve vodě, neionogenního detergentu, deionizované vody a minerální kyseliny, která se míchá po dobu 30 až 90 minut, s výhodou 60 minut, při otáčkách 20 až 60 za minutu.

Poté se přidají organická rozpouštědla ethanol a acetylaceton a směs se dále míchá po dobu 10 až 30 hodin, s výhodou 18 hodin, při otáčkách 20 až 60 za minutu. Organická rozpouštědla urychlují polymeraci a polykondenzací tím, že rozpouštějí a ředí produkty probíhajících reakcí.

5. Získaný sol se nanáší potahováním, s výhodou metodou dip-coating, na povrch očištěného skleněného výrobku rychlostí v jednotkách až desítkách $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$, s výhodou rychlostí 6 až 10 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Bylo jisténo, že způsob potahování skleněného výrobku nárokovaným solem poskytuje antireflexní vrstvu s minimální tloušťkou 80 nm. Tato hodnota vzrůstá s rostoucí rychlostí potahování.

10. Skleněný výrobek s naneseným solem suší volně při pokojové teplotě nebo při ohřevu výrobku s naneseným solem v počáteční fázi výpalu. Nárokované složky směsi pro sol a nárokovaný způsob výroby podle tohoto vynálezu umožňují sušení naneseného solu na skleněném výrobku dokonce i při teplotě okolí.

15. Po sušení, při kterém se sol přemění na gel, se skleněný výrobek vypaluje v rozsahu od 500 °C do teplot nižších minimálně o 10 °C než je ^{teplota} bod měknutí skla, při době výdrže na teplotě výpalu minimálně 15 minut. Uvedené podmínky výpalu nanesené vrstvy solu zabezpečují homogenitu, adhezi, vhodnou porořitu a index lomu antireflexního povlaku na skleněném výrobku.

20. Z důvodů dobré přilnavosti složek směsi na povrch skleněného výrobku je nutné, aby jeho povrch byl čistý nebo řádně očištěný. Proto je výhodné, když povrch skleněného výrobku se podrobí mytí tlakovou vodou a působení detergentu.

25. Také je velmi výhodné, když po ukončení míchání směsi složek pro antireflexní povlak se získaný sol se nechá uzrát odležením po dobu 24 h až 3 dny, což závisí též na době a intenzitě předchozího míchání směsi. Doporučené uzrání solu zajiřtňuje dosažení stabilního stupně přeměny hydrolytických a polykondenzačních reakcí a přispívá tak k dlouhodobé stálosti vlastností solu a usnadňuje jeho gelatinizaci.

30. Nárokovaným shora uvedeným způsobem se získá antireflexní vrstva na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých skel na bázi SiO_2 , která má tloušťku minimálně 80 nm a index lomu $n < 1,45$ podle tohoto vynálezu. Podstata tohoto vynálezu spočívá v tom, že antireflexní vrstva je připravená ze solu na bázi SiO_2 , obsahujícího směs složek, a to dvou prekurzorů SiO_2 , alkoxidu křemíku a koloidní suspenzi nanočástic SiO_2 , v molárním poměru od 0,37 až do 9. Koloidní suspenze nanočástic SiO_2 je 30 až 50% vodná suspenze SiO_2 . Alkoxid křemíku je koncentrovaný TEOS - tetraethoxysilan. Směs též obsahuje alkoholické rozpouštědlo a acetylaceton, minerální kyselinu, s výhodou kyselinu 35. chlorovodíkovou nebo dusičnou, deionizovanou vodu a neionogenní detergent.

Nárokovaný způsob přípravy antireflexních vrstev metodou sol-gel vychází ze solu s obsahem dvou prekurzorů SiO_2 : TEOS a vodné suspenze koloidního SiO_2 . Původní je rovněž celkové složení solu, t.j. množství dalších složek (detergent, acetylaceton, ethanol

kyselina, voda) a vzájemný poměr obsahu všech složek v solu, dále postup přípravy solu – postup při míchání a doporučení pro odležení solu před jeho použitím. Pro navržený způsob přípravy solu byly stanoveny optimální podmínky nanášení, sušení a výpalu vrstev. Navrhované řešení přípravy antireflexních vrstev umožňuje zvýšit spektrální propustnost křemičitých a boritokřemičitých skel ve VIS-viditelné a blízké IČ-infračervené oblasti nanesením solu s dobrou adhezí k povrchu křemičitého nebo boritokřemičitého skla. Sol lze nanášet na povrch skleněných výrobků metodou dip-coating s použitím rychlosti vytahování výrobku ze solu v rozmezí od 6 až 10 cm.min⁻¹. V závislosti na druhu potahovacího zařízení lze použít i rychlost vyšší. Sušení lze provádět za normální teploty, nebo je možné tento proces spojit s výpalem nanesených vrstev zahřátím výrobku s nanesenou vrstvou na teplotu nižší než je bod měknutí skla.

Antireflexní vrstva podle tohoto vynálezu zvyšuje spektrální propustnost křemičitých a boritokřemičitých skleněných výrobků ve viditelné a blízké infračervené oblasti spektra až o 7 %,

ve srovnání se skleněnými výrobky z křemičitých a boritokřemičitých skel bez této antireflexní vrstvy.

Tedy, světelná spektrální propustnost skel s nanesenou a vypálenou vrstvou je výrazně vyšší oproti původnímu sklu. Poloprovozní zkoušky ukázaly, že boritokřemičité sklo SIMAX® s takto připravenou vrstvou na výrobku o tloušťce stěny 3 mm vykazuje střední hodnotu integrální světelné spektrální propustnosti pro rozsah vlnových délek 300–1100 nm $T_r = 97,33\%$ ve srovnání se sklem bez antireflexní vrstvy, kde $T_r = 92,18\%$.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález je podrobně popsán na příkladných provedeních a je blíže osvětlen na připojených obrázcích spektrálních propustností, kde je uvedena spektrální propustnost skla SIMAX®, bez antireflexní vrstvy na křivce 1 a s antireflexní vrstvou na křivce 2, a to na obr. 1 pro příklad provedení 1, obr. 2 pro příklad provedení 2, obr. 3 pro příklad provedení 3 a obr. 4 pro příklad provedení 4.

Příklady provedení vynálezu

Optimální podmínky pro realizaci postupu přípravy vrstev jsou závislé na typu použitého skleněného výrobku a je nutné je upravit s ohledem na požadované vlastnosti výrobku s nanesenou antireflexní vrstvou. Při přípravě antireflexních povlaků na bázi oxidu křemičitého, které zlepšují spektrální propustnost skleněného výrobku, je nutné připravit povlaky s optimální porozitou. K tomu je nutné určit optimální složení solu, nanést vrstvu solu o vhodné tloušťce na povrch skleněného výrobku a stanovit optimální teplotu a čas tepelného zpracování, tj. sušení a výpal výrobku s nanesenou vrstvou solu. Pro získání vrstvy se zvýšenou spektrální propustností je nutné zvolit zvláště optimální poměr 10. prekurzorů SiO_2 a optimalizovat druh a množství dalších složek solu. Dále je nutné určit podmínky nanášení vrstev a jejich tepelného zpracování.

Problematika přípravy antireflexních povlaků podle tohoto vynálezu se zvýšenou spektrální propustností zahrnovala tyto následující fáze:

15. a) Návrh a ověření postupu úpravy povrchu před nanesením vrstvy solu.
 - b) Výběr složení výchozího solu s ohledem na jeho stabilitu, homogenitu a dobrou adhezi k povrchu skla.
 - c) Ověření podmínek pro nanášení solu korigovaného složení na povrch skleněného výrobku.
 20. d) Experimentální zjištění optimálních podmínek tepelného zpracování nanesených vrstev, které po gelatinizaci a tepelném zpracování poskytnou požadované finální vlastnosti vrstvy, zejména adhezi, homogenitu, chemickou a mechanickou odolnost a sníženou reflexi světelného záření na povrchu vrstvy.
- Řešení těchto fází je uvedeno dále podrobněji.

25.

Ad a) Postup přípravy povrchu skleněného výrobku:

Je možné využít různé typy následných úprav: mechanické očištění povrchu, čištění ultrazvukem ve vodě a v ethanolu, opláchnutí deionizovanou vodou a osušení suchým vzduchem.

30.

Příprava povrchu skla u všech příkladných provedení byla prováděna tlakovým mytím vodou v případě pevných nečistot a v případě mastných nečistot mytí detergentem a potom tlakové mytí vodou.

35.

Ad b) Složení směsi pro přípravu antireflexních vrstev na bázi oxidu křemičitého:

Sol pro přípravu antireflexních vrstev se připraví smícháním TEOSu, SiO_2 ve formě koloidní suspenze ve vodě, neionogenního detergentu, etanolu, acetylacetonu, vody a minerální kyseliny. Vzájemný poměr složek se pohybuje v rozmezí, které je uvedeno v následující tabulce:

TEOS	22,5 → 45 mmol
SiO ₂ koloidní suspenze ve vodě	6 → 60 mmol
Neionogenní detergent	2 → 20 mmol
Etanol	800 → 1500 mmol
Acetylaceton	1 → 30 mmol
Voda deionizovaná	50 → 200 mmol
HNO ₃ či HCl	0,5 → 2 mmol

Charakteristika složek solu je následující:

- TEOS jako zkratka tetraethoxysilanu, TEOS je koncentrovaný;
- koloidní suspenze SiO₂ ve vodě o obsahu 30 až 50 % SiO₂,
5. pro příkladná provedení byl použit výrobek LUDOX, který obsahuje 30 hmotn.% SiO₂,
specifický povrch částic SiO₂ činí 220 m²·g⁻¹, pH suspenze = 9,8 a její hustota je
1,21 g·ml⁻¹ při 25 °C;
- neionogenní detergent,
10. pro příkladná provedení byl použit např. Triton X-100, alkylfenolhydroxypolyethylen;
- deionizovaná voda;
- organická rozpouštědla, jako je alkylalkohol, např. etanol s přidavkem acetylacetonu;
- minerální kyselina, lze použít kteroukoliv běžnou kyselinu o čistotě p.a., s výhodou
HNO₃, HCl atp.

15. Ad c) Příprava solu a nanášení solu na povrch skleněného výrobku

Postup přípravy solů je komplikován nutností dodržovat určitý sled při míchání jednotlivých složek solu, dobou míchání a časem odležení částí solu, nebo solu jako celku.

20. V příkladných provedeních tohoto vynálezu bylo postupováno tak, že uvedené složky se smíchaly, vyjma organických rozpouštědel etanolu a acetylacetonu, a podrobily se míchání, po dobu 30 až 90 minut, s výhodou 60 minut, při otáčkách 20 až 60 otáček za minutu. Poté se do směsi přidaly organická rozpouštědla ethanol a acetylaceton, která byla míchána po dobu 10 až 30 hodin, s výhodou 18 hodin, při otáčkách 20 až 60 za minutu.

Při delším intenzivním míchání lze sol použít bezprostředně po smíchání všech složek.

25. Při přípravě solu je výhodné sol nechat dozrát jeho odležením. Doporučená doba odležení solu je 24 h až 3 dny v závislosti na době a intenzitě míchání směsi. Stabilita vlastností takto získaného solu je min. 30 dnů, ale i více.

30. Nejčastěji používaný způsob nanášení spočívá v ponoření skleněného výrobku do solu a vytažení skleněného výrobku ze solu definovanou rychlostí tzv. metodou dip-coating. Rychlost vysunování skleněného výrobku ze solu je zvolena s ohledem na tloušťku antireflexní vrstvy, která je optimální pro dosažení maximálního zvýšení spektrální propustnosti.

Rychlost potahování, v závislosti na použitém potahovacím zařízení, byla v jednotkách až desítkách $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$, s výhodou byla použita optimální rychlost 6 až $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Ad d) Tepelné zpracování – sušení a výpal:

Tepelné zpracování skleněného výrobku s nanosenou vrstvou solu zahrnuje sušení a vysokoteplotní výpal. Vzhledem k malé tloušťce nanosené antireflexní vrstvy může být proces sušení spojen s výpalem. Podmínky výpalu určují stupeň slinutí antireflexní vrstvy, od kterého závisí porozita a index lomu vrstvy.

Skleněný výrobek s naneseným solem, v příkladných provedeních, se sušil volně při pokojové teplotě nebo při ohřevu výrobku s naneseným solem v počáteční fázi výpalu.

Teplota výpalu skleněného výrobku s antireflexní vrstvou podle tohoto vynálezu je v rozsahu od $500 \text{ }^\circ\text{C}$ do teplot nižších minimálně o $10 \text{ }^\circ\text{C}$, než je ^{teplota} ~~bed~~ měknutí skla. Doba výdrže na teplotě výpalu činí minimálně 15 minut.

Dále jsou uvedena příkladná provedení, a ke každému příkladnému provedení je připojen graf spektrální propustnosti, kde křivka 1 znázorňuje spektrální propustnost skla SIMAX® bez antireflexní vrstvy a křivka 2 znázorňuje spektrální propustnost skla SIMAX® s antireflexní vrstvou podle tohoto vynálezu.

20.

Příklad 1

(Obr. 1)

Sol byl připraven smícháním 45 mmol TEOSu, 17 mmol Tritonu, 6 mmol koloidní vodné suspenze SiO_2 (LUDOX), 110 mmol vody a 1 ml 1M HNO_3 . Po 60 minutovém míchání bylo přidáno 20 mmol acetylacetonu a 1300 mmol etanolu. Směs byla dále míchána po dobu 18 hodin. Takto připravený sol byl nanášen metodou dip-coating na vzorky trubice skla SIMAX®. Rychlost potahování činila 6 cm/min , po usušení na vzduchu byl proveden výpal při teplotě $500 \text{ }^\circ\text{C}$, s výdrží 15 min. Vzrůst teploty byl $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

25.

Z obr.1 je patrný nárůst spektrální propustnosti skla s antireflexní vrstvou v celém rozsahu vlnových délek s maximem při cca 570 nm , kde zvýšení spektrální propustnosti činí cca 6%.

30.

Příklad 2

(Obr. 2)

35.

Sol byl připraven smícháním 45 mmol TEOSu, 8,55 mmol Tritonu, 30 mmol koloidní vodné suspenze SiO_2 a 110 mmol vody a 1 ml 1M HNO_3 . Po 60 minutovém míchání bylo přidáno 20 mmol acetylacetonu a 1300 mmol etanolu. Směs byla dále míchána po dobu 18 hodin. Takto připravený sol byl nanášen metodou dip-coating na vzorky trubice skla

SIMAX®. Rychlost potahování činila 6 cm/min., po usušení na vzduchu byl proveden výpal při teplotě 500°C, s výdrží 15 min. Vzrůst teploty byl 5 °C/min.

Z obr. 2 je patrné zvýšení spektrální propustnosti v celém rozsahu vlnových délek s maximem při cca 720 nm, kde zvýšení spektrální propustnosti činí cca 7%.

Příklad 3

(Obr. 3)

Sol byl připraven smícháním 22,5 mmol TEOSu, 8,55 mmol Tritonu, 6 mmol koloidní vodné suspenze SiO₂ a 110 mmol vody a 1 ml 1M HNO₃. Po 60 minutovém míchání bylo přidáno 20 mmol acetylacetonu a 1300 mmol etanolu. Směs byla dále míchána po dobu 18 hodin. Takto připravený sol byl nanášen metodou dip-coating na vzorky trubice skla SIMAX®. Rychlost potahování činila 6 cm/min., po usušení na vzduchu byl proveden výpal při teplotě 500°C, s výdrží 15 min. Vzrůst teploty byl 5 °C/min.

Je patrné, že vzorek s antireflexní vrstvou připravenou podle postupu uvedeného v příkladu 3 vykazuje zvýšení spektrální propustnosti v celém rozsahu vlnových délek s maximem spektrální propustnosti při cca 600 nm, kde zvýšení činí cca 6,5%.

Příklad 4

(Obr. 4)

Antireflexní vrstva na skle SIMAX® byla ověřována poloprovozními zkouškami v Kavalierglass a.s. Sol byl připraven postupem podle příkladu 1, který byl zčásti modifikován podle provozních podmínek.

Na obr. 4 je ukázáno měření hodnoty spektrální propustnosti provedené na trubicích skla SIMAX® při poloprovozních zkouškách v Kavalierglass a.s. Měření potvrdilo, že sklo o tloušťce stěny 3 mm s antireflexní vrstvou podle vynálezu vykazuje maximální hodnotu propustnosti při vlnové délce cca 750 nm. Vypočtená integrální hodnota spektrální propustnosti pro rozsah vlnových délek 300 až 1100 nm činí $T_r = 97,33\%$, ve srovnání se sklem bez antireflexní vrstvy, kde $T_r = 92,18\%$.

Průmyslová využitelnost

Řešení je určeno pro zvýšení spektrální propustnosti křemičitých a boritokřemičitých skel v oblasti viditelné a blízké infračervené oblasti spektra nanesením antireflexní vrstvy na povrch skleněného výrobku. Toto řešení je možno použít u všech typů křemičitých, s výhodou boritokřemičitých výrobků, kde je spektrální propustnost požadována, např., pro konstrukci solárních kolektorů a fotovoltaických elektráren, u skel pro zasklení prostor s vysokými nároky na prosvětlení slunečním zářením, pro výrobu katodových trubic a u speciálních autoskel a skel pro stavebnictví. Řešení umožňuje přípravu antireflexních povlaků i na plochých výrobcích.

PATENTOVÉ NÁROKY

5. 1. Způsob přípravy antireflexní vrstvy na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých skel, při němž se na čistý povrch skleněného výrobku nanáší sol pro přípravu antireflexní vrstvy na bázi SiO_2 , sol se připraví ze směsi prekurzoru SiO_2 , organického rozpouštědla, anorganické kyseliny a vody, směs se podrobí míchání složek, po získání solu a jeho nanesení na výrobek se výrobek vysuší a vypálí,

10. **v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e**

pro antireflexní vrstvu na bázi SiO_2 se připraví směs pro získání solu ze dvou prekurzorů SiO_2 , a to

15. alkoxyd křemíku a koloidní suspenze nanočástic SiO_2 v molárním poměru od 0,3 až do 9 kde koloidní suspenze nanočástic SiO_2 je 30 až 50% vodná suspenze SiO_2 , alkoxyd křemíku je TEOS tetraethoxysilan koncentrovaný, (TEOS)

20. přičemž směs dále obsahuje alkoholické rozpouštědlo a acetylaceton, minerální kyselinu, s výhodou kyselinu chlorovodíkovou nebo dusičnou, deionizovanou vodu a neionogenní detergent.

25. 2. Způsob přípravy antireflexní vrstvy na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých skel podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e** pro antireflexní vrstvu na bázi SiO_2 se připraví směs pro získání solu ze složek v rozmezí:

30. TEOS	22,5 až 45 mmol
SiO_2 koloidní suspenze ve vodě	6 až 60 mmol
Neionogenní detergent	2 až 20 mmol
Etanol	800 až 1500 mmol
Acetylaceton	1 až 30 mmol
35. Voda deionizovaná	50 až 200 mmol
1 M HNO_3 či HCl	0,5 až 2 mmol

3. Způsob přípravy antireflexní vrstvy na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých skel podle nároků 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se provádí v několika krocích :

5. A) připraví se směs smícháním TEOSu, SiO₂ ve formě koloidní suspenze ve vodě, neionogenního detergentu, deionizované vody a minerální kyseliny, která se míchá po dobu 30 až 90 minut, s výhodou 60 minut, při otáčkách 20 až 60 za minutu,
10. B) poté se přidají organická rozpouštědla ethanol a acetylaceton a směs se dále míchá po dobu 10 až 30 hodin, s výhodou 18 hodin, při otáčkách 20 až 60 za minutu,
- C) potom se sol nanáší potahováním, s výhodou metodou dip-coating na povrch očištěného skleněného výrobku rychlostí v jednotkách až desítkách cm.min⁻¹, s výhodou rychlostí 6 až 10 cm.min⁻¹,
15. D) načež se skleněný výrobek s naneseným solem suší volně při pokojové teplotě nebo při ohřevu výrobku s naneseným solem v počáteční fázi výpalu,
20. E) a pak se skleněný výrobek vypaluje v rozsahu od 500 °C do teplot nižších minimálně o 10 °C než je ^{teplota} bod měknutí skla, při době výdrže na teplotě výpalu minimálně 15 minut.

25. 4. Způsob přípravy antireflexní vrstvy na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých skel podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že z důvodů přilnavosti složek směsi na povrch skleněného výrobku před působením směsi se povrch skleněného výrobku se podrobí mytí tlakovou vodou a působení detergentu.

30. 5. Způsob přípravy antireflexní vrstvy na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých skel podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že po ukončení míchání směsi složek pro antireflexní povlak se získaný sol nechá uzrát odležením po dobu 24 h až 3 dny.

35.

6. Antireflexní vrstva na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých skel na bázi

SiO₂ která má tloušťku minimálně 80 nm a index lomu $n < 1,45$, připravitelná ze solu na bázi SiO₂, obsahujícího směs prekurzoru SiO₂, organického rozpouštědla, anorganické kyseliny a vody, podle nároků 1 až 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že

5. směs pro získání solu pro antireflexní vrstvu na bázi SiO₂ obsahuje dva prekurzory SiO₂, a to

alkoxid křemíku a koloidní suspenzi nanočástic SiO₂ v poměrném obsahu od 0,37 až do 9, kde koloidní suspenze nanočástic SiO₂ je 30 až 50% vodná suspenze SiO₂,

alkoxid křemíku je TEOS tetraethoxysilan koncentrovaný,

10. přičemž směs dále obsahuje

alkoholické rozpouštědlo a acetylaceton,

minerální kyselinu, s výhodou kyselinu chlorovodíkovou nebo dusičnou,

deionizovanou vodu a

neionogenní detergent.

15.

7. Antireflexní vrstva na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých skel na bázi

SiO₂ která má tloušťku minimálně 80 nm a index lomu $n < 1,45$, podle nároku 6,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že

20. směs pro získání solu pro antireflexní vrstvu na bázi SiO₂ obsahuje

TEOS	22,5 až 45 mmol
------	-----------------

SiO ₂ koloidní suspenze ve vodě	6 až 60 mmol
--	--------------

Neionogenní detergent	2 až 20 mmol
-----------------------	--------------

Etanol	800 až 1500 mmol
--------	------------------

25. Acetylaceton	1 až 30 mmol
------------------	--------------

Voda deionizovaná	50 až 200 mmol
-------------------	----------------

1 M HNO ₃ či HCl	0,5 až 2 mmol
-----------------------------	---------------

30. 8. Antireflexní vrstva na povrchu výrobků z křemičitých a boritokřemičitých skel na bázi

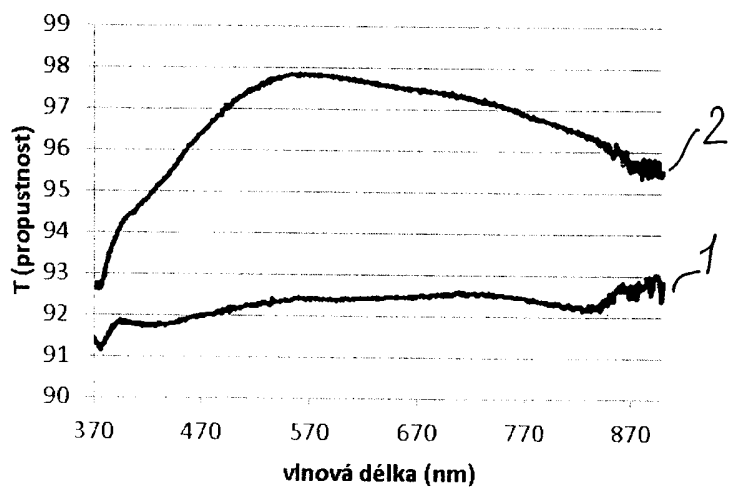
SiO₂ která má tloušťku minimálně 80 nm a index lomu $n < 1,45$, podle nároků 6 nebo 7,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že

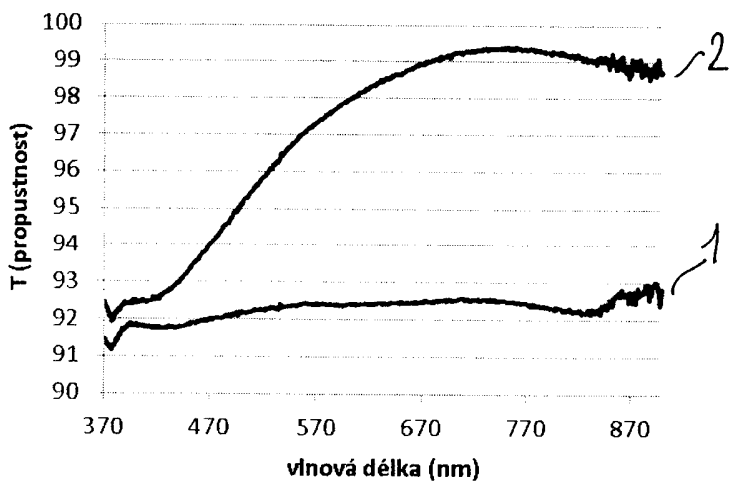
zvysuje spektrální propustnost křemičitých a boritokřemičitých skleněných výrobků ve viditelné a blízké infračervené oblasti spektra až o 7 %.

35.

223-2012



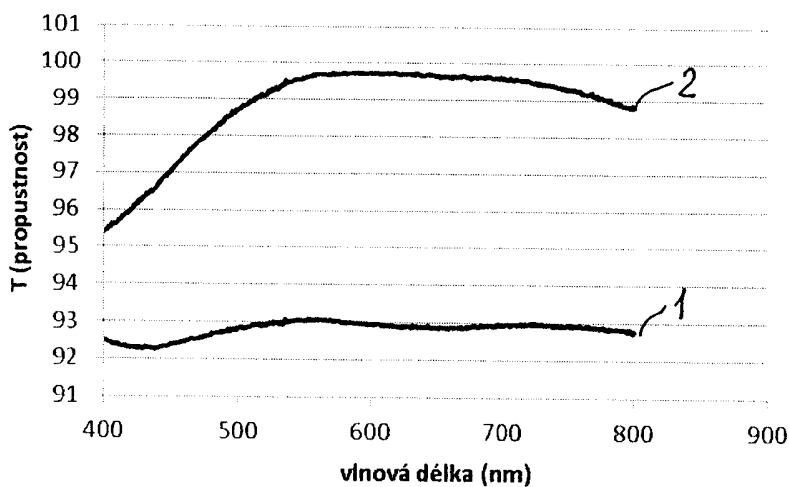
Obr.1



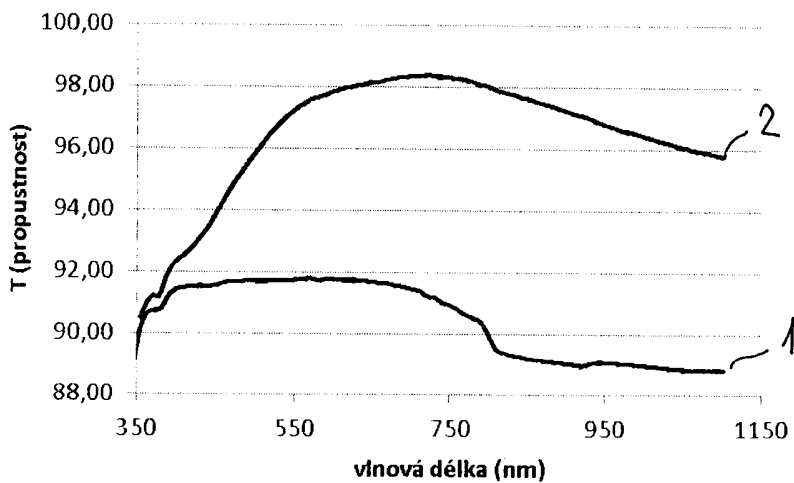
Obr. 2



223-2012



Obr. 3



Obr. 4