

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

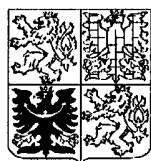
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

## 2604-97

(19)

ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22. 02. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.02.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/95200440**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14. 01. 98**  
(**Věstník č. 1/98**)

(86) PCT číslo: **PCT/NL96/00087**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/26163**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:

**C 03 C 17/245**

(71) Přihlášovatel:

ELF ATOCHEM VLISSINGEN B.V.,  
Vlissingen, NL;

(72) Původce:

Hoekman Leendert Cornelis, Goes, NL;  
Carson Stephen W., Downingtown, PA, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1273,  
Praha 4, 14021;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy ochranných povlaků na  
povrch skla nebo keramických výrobků**

(57) Anotace:

Při způsobu podle vynálezu je proud kyslíkatého nosného plynu, obsahující tepelně rozložitelný prekurzor oxidu cínu  $\text{SnO}_2$  a tepelně rozložitelný prekurzor oxidu křemíku  $\text{SiO}_2$  v molárním poměru prvního prekurzoru ke druhému prekurzoru mezi 0,6 a 3,0, přičemž tyto prekurzory jsou přítomny ve vypařené formě a dále obsahující vodní páru v množství nejméně 1 molu na 100 molů nosného plynu, rovnoměrně vrhán na povrch, který má být povlákut, přičemž tento povrch má teplotu, která je nad teplotou rozkladu použitých prekurzorů a dosahuje nejméně 550 °C, aby se naněs směsný oxidový ochranný povlak, který obsahuje oxid cínu a oxid křemíku a nanášení pokračuje, dokud není dosažena tloušťka povlaku 24 až 150 nm.

CZ 2604-97 A3



Způsob výroby ochranného povlaku na povrchu skleněného nebo keramického výrobku

### Oblast techniky

Vynález se týká povrchového povlaku skleněných nebo keramických výrobků, zejména skleněných nádob jako jsou láhve, které jsou určeny pro opakované použití po umytí alkalickým roztokem.

### Dosavadní stav techniky

Známé je ošetřování povrchu skleněných výrobků pro zlepšení odolnosti proti oděru. Například americký patent US-A-4 144 362 popisuje potahování skleněných láhví tenkým filmem oxidu cínu. Povlaky oxidu cínu se získají vystavením skleněného povrchu, zahřátého na teplotu mezi 450°C a 600°C, v kyslíkové atmosféře, například ve vzduchu, vlivu organické sloučeniny cínu ve formě par nebo v jemně rozptýlené formě. Ve styku s horkým skleněným povrchem se sloučenina cínu rozkládá a oxiduje a vytváří povlak z oxidu cínu. Výsledkem nanášecí technologie, popsané a ilustrované v patentu US-A-4 144 362, je výroba povlaků z oxidu cínu, které mají tloušťku 45 - 120 Å

Podle patentu US-A-4 130 673 se aplikuje tenká vrstva přírodního vosku nebo syntetického polymeru na vrch povlaku z oxidu cínu, který byl vyroben jak bylo popsáno shora, po ochlazení oxidem cínu povlečeného výrobku na teplotu 350°C nebo méně. Kombinace těchto dvou povlakových vrstev se má snižovat poškrábávání a rozbíjení skleněných výrobků během manipulace a zpracování.

Existuje zvyšující se trend opakovaného používání skleněných nádob, např. skleněných láhví. Dříve než mohou být nádoby znovu naplněny, jsou podrobeny tvrdém způsobu mytí, s použitím například alkalických roztoků. Po 5 - 15 mycích

cyklech, při 80°C s použitím alkalického roztoku s koncentrací 1 - 4 %, se povlak oxidu cínu, který byl vyroben jak bylo popsáno shora, úplně odstraní.

Nejprve, po několika mycích cyklech, hojně skvrn na povlaku oxidu cínu nabude nepříjemně silně modravou barvu. Po následujících mycích cyklech má povlak šedé skvrny a konečně zmizí.

EP-A-0 485 646 cílí na výrobu opakovaně plnitelných skleněných láhví, které jsou opatřeny povlakem oxidu kovu, který by odolal 8-hodinovému ošetřování 4 % alkalickým roztokem při 80°C. Povlak obsahuje oxid cínu nebo oxid titanu a má tloušťku 400 až 1000 Å. Povlak je vyroben stykem sloučeniny cínu jako je chlorid ciničitý nebo dimethylstanniumdichlorid nebo sloučeniny titanu jako je chlorid titaničitý se skleněnou láhví, která má teplotu vnějšího povrchu 550 až 700°C.

Tlustější povlaky oxidu cínu, připravené podle EP-A-0 485 646 poskytují lepší ochranu při mytí alkalickým roztokem než tenčí povlaky, známé ze shora diskutovaných amerických patentů. Avšak zkoušky, které byly provedeny vynálezcem tohoto vynálezu ukazují, že tyto tlustější povlaky se po 2 až 6 hodinách praní zakalují (při použití 4 % alkalického roztoku při 80°C) a to způsobuje, že láhve se stávají pro dlouho trvajícím opakovanému používání méně přijatelnými. Co se týká povlaků s oxidem titanu, tak je možno pozorovat, že s výchozí sloučeninou titanu se obtížně manipuluje a při použití je velmi neefektivní.

VO 93/13393 popisuje a způsob potahování skla chemickým nanášením par (chemical vapor deposition - CVD) s použitím prostředku, který obsahuje směs prekurzoru oxidu cínu, prekurzoru oxidu křemíku a urychlovače, výhodně triethylfosfitu. Prostředek se rozkládá rychlostí větší než 350 Å/sec a vytváří povlak, který podle příkladů má tloušťku mezi 2000 a 4930 Å. Takto získaný povlak lze kombinovat

s jinými vrstvami a vyrábět pak výrobky se specifickými vlastnostmi jako je řízená sálavost, index lomu, odolnost proti oděru nebo vzhled. V příkladu 7 je čistá skleněná láhev povlákána směsí par, která obsahuje prekurzor oxidu cínu, prekurzor oxidu křemíku, triethylfosfit a horký vzduch s molárním poměrem prekurzoru oxidu cínu k prekurzoru oxidu křemíku 0,2. Směs par se nanáší 10 sekund při předpokládané rychlosti nanášení 200 Å/sekundu za vzniku červenofialově zbarveného filmu s tloušťkou 2000 Å. V nepřítomnosti triethylfosfitu je rychlost nanášení 50 Å/sec.

#### Podstata vynálezu

Tento vynález poskytuje způsob výroby ochranného povlaku pro skleněné a porcelánové výrobky, přičemž tento povlak je vysoce odolný při mytí alkalickým roztokem.

Způsob podle tohoto vynálezu rovněž poskytuje zlepšené potahování skleněných nádob, tento povlak zůstává čistý a v podstatě nezměněný, když skleněná nádoba je mnohokrát podrobena ošetření mytí alkalickým roztokem, jako přípravou pro její příští použití.

Podle dalšího předmětu tohoto vynálezu je na vrch ochranného povlaku nanesen voskový povlak a tak jsou skleněné nebo porcelánové výrobky lépe odolné proti poškrábání.

Tento vynález rovněž poskytuje jednoduchý, účinný a spolehlivý způsob výroby zlepšeného ochranného povlaku na povrchu skleněných a keramických výrobků, přičemž jsou použity tepelně rozložitelné prekurzory, se kterými se snadno manipuluje.

Při výrobě ochranného povlaku na povrchu skleněného nebo keramického výrobku podle tohoto vynálezu je proud kyslíkatého nosného plynu, obsahující tepelně rozložitelný prekurzor oxidu cínu ( $\text{SnO}_2$ ) a tepelně rozložitelný prekurzor oxidu křemíku

(SiO<sub>2</sub>) v molárním poměru prvního prekurzoru ke druhému prekurzoru mezi 0,6 a 3,0, přičemž tyto prekurzory jsou přítomny ve vypařené formě a dále obsahující vodní páru v množství nejméně 1 molu na 100 molů nosného plynu, rovnoměrně vrhán na povrch, který má být povléknut, přičemž tento povrch má teplotu, která je nad teplotou rozkladu použitých prekurzorů a dosahuje nejméně 550°C, aby se nanese směsný oxidový ochranný povlak, který obsahuje oxid cínu a oxid křemíku a nanášení pokračuje, dokud není dosažena tloušťka povlaku mezi 240 a 1500 Å.

Jednotka tloušťky povlaku CTU (coating thickness unit) je optická jednotka, která se často používá ve sklářském průmyslu pro definování tloušťky povlaků a zakládá se na měření odrazu dopadajícího světla. Pro oxidový povlak podle tohoto vynálezu lze předpokládat, že tloušťka 1 CTU odpovídá 3 Å. Z praktických důvodů a v souladu s tím, co je obvyklé v technice, budou v následujících příkladech všeobecně používány jednotky tloušťky CTU.

Porovnává-li se ochranný povlak, vyrobený podle tohoto vynálezu, se známými povlaky o stejné tloušťce CTU, tak vynalezený povlak důrazně vykazuje značně zlepšenou odolnost při ošetřování mytím alkalickým roztokem, přičemž si povlak zachovává čirý vzhled. Výborné vlastnosti, které byly zjištěny, např. dobrá odolnost při 50 a dokonce i více mycích cyklech po 8 až 10 minutách, činí vynalezený povlak rovněž velmi vhodným pro ochranu keramických výrobků jako je nádobí. Dále, po nanesení obvyklého voskového povlaku na vrch vynalezeného povlaku se získá výborná odolnost proti poškrábání.

Možným vysvětlením výborných vlastností ochranného povlaku, vyrobeného podle tohoto vynálezu, může být to, že oxid křemíku, vzniklý v povlaku a oxid křemíku, obsažený v substrátu, který je povlékán, se staví na rozhraní a/nebo spolupřítomnost oxidu křemíku má za následek těsnější povlak nebo film bez téměř žádných otvorů, kterými může působit

alkálie a/nebo že spolupřítomnost oxidu křemíku zvyšuje odolnost povlakové vrstvy k mechanickému nárazu při styku s jídelními přístroji nebo v mycím zařízení. V současnosti mechanismus (mechanismy), působící zlepšení není (nejsou) ještě známé a proto možné vysvětlení, které bylo shora rozvedeno, je třeba považovat jenom za hypotetické a není považováno za závazné.

Tento způsob výroby ochranného povlaku s obsahem oxidu cínu a oxidu křemíku se výhodně provádí na horkém konci výrobní linky na výrobu skleněných nebo keramických výrobků, neboť povrch výrobků je stále ještě dosti horký pro rozklad prekurzoru. Kromě toho je povrchová teplota nejméně 550°C podstatná pro výrobu povlaku, který má požadované vlastnosti. Výrobu ochranného povlaku rozkladem a oxidací prekurzorů je možno uskutečňovat pomocí způsobu chemického nanášení par CVD, zahrnujícího uvedení prekurzorů ve formě par do styku s horkým povrchem, který má být povléknut.

Podle způsobu CVD se prekurzory aplikují z proudu nosného plynu, výhodně vzduchu, vrháním na povrch, na kterém má být povlak vytvořen a obsahujícího prosektury ve vypařené formě. Pro krátké časy nanášení, např. kratší než 10 sekund, je rychlost nanášení úměrná době nanášení. Avšak jestliže jsou aplikovány delší nanášecí časy, tak teplota povrchu se bude snižovat a následkem bude snížení rychlosti nanášení a účinnosti povlakového postupu. Proto, v závislosti na požadované tloušťce povlaku, je třeba buď začít s potahováním při poněkud vyšší povrchové teplotě nebo během vlastního potahování dodávat dodatečné teplo povrchu, který má být povlečen. Poněkud vyšší teplota povrchu, který má být povlečen, je také výhodná z další důvodů, které budou diskutovány dole.

Sloučenina cínu pro použití jako prekurzor podle tohoto vynálezu může být jakákoliv sloučenina cínu, která je tepelně rozložitelná při teplotě povrchu skleněného nebo keramického výrobku, který má být povléknut. Během rozkladné reakce za

přítomnosti kyslíku v nosném plynu nastává nanášení oxidu cínu. Vhodné tepelně rozložitelné sloučeniny cínu mohou být vybrány z monoalkylstanniumtrichloridů jako jsou monoethylstanniumtrichlorid a monobutylstanniumtrichlorid, monoalkylstanniumtribromidů, dialkylstanniumdichloridů jako je dimethylstanniumdichlorid, dialkylstanniumdibromidů a tetrachloridu ciničitého. Monobutylstanniumtrichlorid je nejvýhodnější jako prekurzor oxidu cínu, protože se s ním snadno manipuluje a je efektivně použitelný.

Sloučeniny křemíku pro použití jako prekurzor by rovněž měly být schopné být tepelně rozložitelné a dávat oxid křemíku jak je popsáno shora u sloučenin cínu. Vhodné sloučeniny křemíku jsou sloučeniny, které mají obecný vzorec  $R_nSiX_{(4-n)}$ , kde R je alkyl, alkenyl, alkynyl nebo alkoxy skupina s 1 - 5 uhlíkovými atomy nebo fenylová skupina; X je halogenový atom nebo hydroxyskupina; n je číslo od 0 do 4. Vhodné sloučeniny křemíku jsou tetrametoxysilan, tetraethoxysilan a tetrapropoxysilan.

Sloučenina cínu je výhodně přítomná v množství  $0,5 \times 10^{-4}$  až  $2 \times 10^{-2}$  molů na 1 mol nosného plynu. Molární poměr sloučeniny cínu ke sloučenině křemíku se volí mezi 0,6 a 3,0 se zřetelem k zamýšlené výši odolnosti při mytí v alkalickém roztoku. Bylo zjištěno, že v naznačených mezích se nejlepší výsledky docílí, když molární poměr je nanejvýš 2,0 a výhodně nanejvýš 1,5. Dále je podstatné, aby nosný plyn, výhodně vzduch jak již bylo řečeno, obsahoval vodní páru, která je přítomna v množství 1 - 50 molů na 100 molů nosného plynu. Dostatečné množství vodní páry je obvykle obsaženo ve vzduchu použitém jako kyslíkatý nosný plyn, jestliže se vyrábí vynalezený ochranný povlak při postupu CVD při atmosférickém tlaku podle výhodného provedení. Je zřejmé, že nosný plyn má teplotu, při které prekurzory jsou ve vypařené formě. Obecně je teplota nosného plynu mezi  $100^\circ\text{C}$  a  $210^\circ\text{C}$  a výhodně je rozmezí teplot mezi  $120^\circ\text{C}$  a  $180^\circ\text{C}$ . Rychlost, jako plynný proud, obsahující sloučeniny nahoře podrobně uvedené, je vrhán na povrch, který

má být povléknut, je obvykle volena v mezích 1 - 10 m/s a nejvýhodněji v mezích 3 - 5 m/s.

Podstatné je, aby teplota skleněného nebo keramického povrchu, který má být potahován, byla vyšší než je rozkladná teplota použitých prekurzorů, ale samozřejmě pod teplotou měknutí výrobku, který se má povlékat. Obvykle se ochranný povlak aplikuje na horkém konci výrobní linky např. skleněných láhví. Poněkud vyšší teplota povrchu, který má být povlékán, nejenom zvyšuje rychlost nanášení, jak bylo dříve diskutováno, ale rovněž bylo zjištěno, že podstatně zlepšuje odolnost povlečeného povrchu, zejména při mytí alkalickým roztokem. Proto by měla být teplota na povrchu výrobku během nanášecího postupu nejméně 550°C, přičemž výhodná teplota je nejméně 570°C a nejvýhodnější teplota je nejméně 600°C, například mezi 600°C a 650°C. Dodatečné teplo může být výrobku dodáváno během nanášecího postupu, aby se teplota povrchu udržela na požadované vysoké hodnotě. Pro dodávání dodatečného tepla jsou vyhovující jakékoliv vhodné prostředky, například ozařování plamenem atd.

Potahování pokračuje až do dosažení požadované tloušťky povlaku. Tloušťka povlaku, v kombinaci s molárním poměrem sloučeniny cínu k sloučenině křemíku a dostatečně vysoká teplota potahování jak byla diskutována shora, ve skutečnosti poskytují vynikající odolnost při mytí alkalickým roztokem, přičemž si povlak uchovává čirý vzhled. Podle tohoto vynálezu by tloušťka ochranného povlaku měla být nejméně 80 CTU. Bylo zjištěno, že při tloušťce nejméně 150 CTU a výhodně nejméně 180 CTU povlaky odolávají hrubému 12-ti hodinovému ošetřování mytím 4 % alkalickým roztokem při 80°C, aniž by vykazovaly nějaký zákal nebo nežádoucí zbarvení, za předpokladu, že teplota povrchu, který měl být povlékán, byla dostatečně vysoká. Tloušťka povlaku je výhodně mezi 150 CTU (450 Å) a 300 CTU (900 Å).

V příkladech zde dole, které jsou uvedeny jenom pro ilustraci, jsou sloučeniny cínu a křemíku zaváděny do proudu horkého vzduchu pomocí injekčních stříkaček, aby se tyto sloučeniny odpařily. Teplota vzduchu je 150°C. Směs plynu je vedena proti povrchu ošetřovaných skleněných výrobků pomocí trubky, jak je známo. V příkladech je otvor trubice 15 x 35 mm. Skleněné láhve o objemu 50 ml jsou ošetřovány nad dvěma třetinami jejich výšky. V peci jsou zahřáty na požadovanou teplotu. Teplota se měří pomocí termoelektrických článků, umístěných uvnitř láhví. Láhve jsou vhodným prostředkem upevněny, například pomocí tyčky, která umožňuje manipulovat a otáčet láhvemi během jejich vystavení působení plynového proudu.

Teplota skla na začátku tvorby povlaku se měří pomocí infračerveného teploměru (typ CHINO IR-AHOT/-50°C to +1000°C) nastaveného na intenzitu vyzařování 0,93, citlivého v rozmezí vlnových délek od 4 do 13  $\mu\text{m}$ .

#### Zkouška měření odolnosti proti poškrábání

Dvě láhve, které byly ošetřeny stejným způsobem, se umístí ve vodorovné poloze, jedna na vrchu druhé a jsou tlačeny proti sobě navzájem a jsou nuceny, aby se po sobě klouzaly. Když se tlak zvyšuje, tak okamžik tvorby rýh je nepochybně okamžikem, kdy je třeba zvýšit vynaloženou sílu, aby láhve pokračovaly v klouzání jedna po druhé. Vynakládaná síla se omezuje na 450 N, jelikož větší síla by vedla k prasknutí jedné nebo druhé láhve. Láhve, které mají vhodný povlak, odolají síle 450 N, aniž by utrpěly poškrábání.

#### Zkouška měření odolnosti při mytí v alkalickém roztoku

Zkušební podmínky odpovídají podmínkám v plnicích stanicích láhví.

Láhve se ponoří do roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 4 % hmotnostní, udržovaného na teplotě 80°C. Během zkoušky se nádobou, ve které je alkalický roztok, vhání dusík, aby se zabránilo přeměně hydroxidu sodného na uhličitan sodný jako důsledku přítomnosti oxidu uhličitého v okolním vzduchu. Z těchto důvodů se pro každý pokus používá čerstvě připravený roztok hydroxidu sodného, jelikož uhličitan sodný by způsoboval menší poškození povlaku.

Pro zkoušku se používají 2-litrové nádoby z boritokřemičitého skla o průměru 150 mm. Tyto nádoby mohou pojmout 4 láhve. Láhve jsou umístěny na desce uložené 20 mm od dna nádoby. Každá láhev je držena třemi kolíky o průměru 6 mm a délce 15 mm, které jsou upevněny v otvorech desky. Deska má ve svém středu otvor 30 mm a 8 otvorů o velikosti 15 mm podél obvodu. Alkalický roztok se míchá pomocí míchadla o délce 40 mm a průměru 10 mm, otáčeného rychlostí 500 ot/min magnetem v topné desce.

Tloušťka povlaku se měří pomocí přístroje American Glass Research Co. (AGR). Tento přístroj, všeobecně v průmyslu výroby láhví používaný, měří odraz na povlečeném skleněném povrchu, přičemž hodnota odrazu se konvertuje na údaje CTU (Coating Thickness Units - jednotky tloušťky povlaku). 1 CTU pro směsný povlak oxidu cínu/oxidu křemíku podle tohoto vynálezu, získaný metodou CVD, která je popsána zde shora, odpovídá 3 Å.

#### Příklady provedení vynálezu

Následující neomezuující příklady vynález ilustrují.

Příklady 1 a 2 jsou příklady porovnávací.

V příkladu 1 jsou láhve pokryty povlakem oxidu cínu a povlakem vosku podle amerického patentu 4,130,673.

V příkladu 2 jsou láhve ošetřeny tak, aby byly opatřeny tlustějším povlakem oxidu cínu. Aby se zabránilo nepříjemnému zákalu, byly tyto povlaky vytvářeny s použitím vyšších koncentrací sloučeniny cínu a vyšších rychlostí nosného plynu.

#### Příklad 1 (porovnávací)

S použitím postupu, který byl popsán shora, se nanese povlak oxidu cínu na 4 láhve, vychází se přitom z monobutylstanniumtrichloridu. Za tím účelem je vrhána na povrch skleněných láhví, zahřátý na teplotu 600°C, plynová směs s obsahem nosného plynu, sloučeniny cínu v poměru  $1,5 \times 10^{-4}$  molů na mol vzduchu a vodní páry v koncentraci 2,3 molu na 100 molů vzduchu. Rychlost vzduchu je 3 m/sec. Nanášení probíhá 2,5 sekundy. Získá se povlak oxidu cínu o tloušťce 35 CTU.

Dvě z těchto láhví jsou potom ošetřeny voskovým povlakem rozprášením vodné suspenze poly(ethylen)oxidu podle postupu, který je popsán v americkém patentu 4,130,673. Tyto dvě láhve mají vynikající odolnost proti poškrábání při 45 newtonech. Láhve povlečené jako v příkladech zde dole, vykazují stejně vynikající odolnost proti poškrábání po potažení voskovým povlakem stejným způsobem.

Druhé dvě láhve byl podrobeny zkoušce mytím ve 4 % alkalickém roztoku při 80°C. Vrstva povlaku oxidu cínu je velmi poškozena po 15 minutách mytí a zcela odstraněna po 30 minutách mytí.

#### Příklad 2 (porovnávací)

Použit je obecný postup potahování, popsáný v příkladu 1, včetně teploty 600°C na povrchu skleněných láhví. Byly vytvořeny povlaky oxidu cínu o tloušťkách 100 CTU, 150 CTU a 200 CTU, vycházelo se z plyné směsi s obsahem monobutylstanniumtrichloridu v poměru  $1 \times 10^{-3}$  molů na mol vzduchu

a vodní páry v koncentraci 2,3 molu na 100 molů vzduchu. Rychlost vzduchu je 5 m/sec. Nanášení probíhá 3 sekundy, respektive 4,5 sekundy a 6 sekund.

Tloušťky těchto povlaků jsou větší než tloušťka povlaku v příkladu 1. Avšak po jedné hodině mytí za podmínek podle příkladu 1 jsou všechny oxidové filmy poškozené a částečně odstraněné.

#### Příklad 3

Použit je obecný postup pro nanášení, který je popsán v příkladu 1, včetně teploty 600°C na povrchu skleněných láhví. V tomto příkladu se připraví láhve se dvěma různými tloušťkami povlaku. Použitá plynná směs pro vytváření povlaků na láhvích obsahuje monobulstanniumtrichloridu v poměru  $1 \times 10^{-3}$  molů na mol vzduchu, tetraethoxysilan v poměru 50 molových % směsi obou sloučenin kovů a vodní páry v koncentraci 2,3 molu na 100 molů vzduchu. Rychlost vzduchu je 5 m/sec. Nanášení probíhá 4,5 sekundy, respektive 6 sekund.

Získané povlaky mají tloušťky 150 CTU a 200 CTU. Nemají žádný zákal. Co se týká odolnosti při mytí v alkalickém roztoku za podmínek jako v předešlých příkladech, tak povlak o tloušťce 150 CTU vykazuje jenom, lehký zákal a povlak o 200 CTU nevykazuje žádné poškození.

#### Příklad 4

Povlaky se na láhvích vytvoří jako v příkladu 3, místo tertaethoxysilanu je však použit tetrapropoxysilan. Získají se podobné výsledky jako v příkladu 3.

#### Příklad 5

Povlaky o tloušťce 150 CTU se vytvoří tak, jak je popsáno v příkladu 3. Avšak mění se koncentrace vodní páry v plynné

směsi. Koncentrace jsou 8 molů, respektive 14 molů na 100 molů vzduchu. Všechny získané povlaky vykazují podobnou vynikající odolnost při mytí s alkalickým roztokem, jakou vykazuje povlak o tloušťce 200 CTU z příkladu 3.

#### Příklad 6

Postup je jako v příkladu 3 s tou výjimkou, že místo monobutylstanniumtrichloridu jsou použity chlorid ciničitý nebo monoethylstanniumtrichlorid. V obou případech jsou výsledky podobné jako ty, které byly získány v příkladu 3.

#### Příklad 7

Postup je jako v příkladu 3 s tou výjimkou, že jsou použity různé teploty povrchu skleněných láhví: totiž 575°C a 625°C. Jelikož při těchto vysokých teplotách je rychlost nanášení přibližně stejná, jsou časy nanášení 4,4 sekundy pro povlak o tloušťce 150 CTU a respektive 6 sekund pro povlak o tloušťce 200 CTU. Pro obě tloušťky povlaku je odolnost při mytí alkalickým roztokem docela přijatelná, když teplota skleněného povrchu je 575°C a je vynikající, když teplota skleněného povrchu je 625°C.

#### Příklad 8

Použit je obecný postup nanášení, který je popsán v příkladu 3, včetně teploty 600°C na povrchu skleněných láhví. V tomto příkladu se připraví povlaky s tloušťkou 200 CTU, přičemž se mění poměr sloučeniny cínu k sloučenině křemíku v plynné směsi, která se použije pro vytváření povlaků. Použit je monobutylstanniumtrichlorid v poměru  $1 \times 10^{-3}$  molů na 1 mole vzduchu. Mění se koncentrace tetraethoxysilanu. Vodní pára je přítomna v molárním poměru 11,5 ke sloučenině cínu + sloučenině křemíku, což odpovídá množství vodní páry 1,3 - 3,45 molů na 100 molů vzduchu.

Povlečené láhve byly podrobeny 6-ti hodinovému mytí alkalickým roztokem jako je popsáno v předešlých případech. Poměr sloučeniny cínu ke sloučenině křemíku a výsledky ze zkoušek mytí jsou uvedeny dole v tabulce.

Tabulka

molární poměr sloučeniny cínu / sloučenině křemíku	výsledky zkoušky mytí
0,5 (porovnávací)	silný zákal; povlak silně napaden
0,6	slabý zákal
0,9	bez zákalu (=zcela čirý)
1,2	slabý zákal
1,5	slabý zákal
3,4 (porovnávací)	zákal; povlak napaden
10,1 (porovnávací)	silný zákal; povlak silně napaden

Jelikož "bez zákalu" je výsledek nejžádanější a výsledek "slabý zákal" je stále ještě přijatelný výsledek, tak je jasné, že molární poměr sloučeniny cínu ke sloučenině křemíku je výhodně v mezích 0,6 až 1,5.

## P A T E N T O V É   N Á R O K Y

1. Způsob výroby ochranného povlaku na povrchu skleněného nebo keramického výrobku, v y z n a č u í c í s e t í m, že proud kyslíkatého nosného plynu, obsahující tepelně rozložitelný prekurzor oxidu cínu ( $\text{SnO}_2$ ) a tepelně rozložitelný prekurzor oxidu křemíku ( $\text{SiO}_2$ ) s molárním poměrem prvního prekurzoru ke druhému prekurzoru mezi 0,6 a 3,0 a těmito prekurzory přítomnými ve vypařené formě a dále obsahující vodní páru v množství nejméně 1 molu na 100 molů nosného plynu, se rovnoměrně vrhá na povrch, který má být potažen a tento povrch má teplotu, která je nad rozkladnou teplotou těchto prekurzorů a dosahuje nejméně  $500^\circ\text{C}$ , aby se nanasl směsný oxidový ochranný povlak, obsahující oxid cínu a oxid křemíku a nanášení pokračuje, dokud není dosažena tloušťka povlaku mezi 240 a 1500 Å.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u í c í s e t í m, že molární poměr prekurzoru oxidu cínu k prekurzoru oxidu křemíku je maximálně 2,0.
3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u í c í s e t í m, že molární poměr prekurzoru oxidu cínu k prekurzoru oxidu křemíku je maximálně 1,5.
4. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, v y z n a č u í c í s e t í m, že nosný plyn obsahuje  $0,5 \times 10^{-4}$  až  $2 \times 10^{-2}$  molů prekurzoru oxidu cínu na 1 mol nosného plynu.
5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, v y z n a č u í c í s e t í m, že nosný plyn má teplotu mezi  $100^\circ\text{C}$  a  $210^\circ\text{C}$ .

6. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5,  
v y z n a č u í c í s e t í m, že plynový proud se  
vrhá na povrch, který má být potažen, rychlostí 1 až  
10 m/s.
7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6,  
v y z n a č u í c í s e t í m, že teplota povrchu,  
který má být povlečen, se udržuje na hodnotě nejméně  
570°C během celého nanášecího postupu
8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u í c í s e t í m,  
že teplota povrchu, který má být povlečen, se udržuje  
na hodnotě nejméně 600°C během celého nanášecího postupu
9. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8,  
v y z n a č u í c í s e t í m, že tepelně  
rozložitelný prekurzor oxidu cínu je vybrán z monoalkyl-  
stanniumtrichloridů, monoalkylstanniumtribromidů,  
dialkylstanniumdichloridů, dialkylstanniumdibromidů  
a chloridu ciničitého.
10. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u í c í s e t í m,  
že tepelně rozložitelný prekurzor oxidu cínu je vybrán  
z monoethylstanniumtrichloridu, monobutylstanniumtri-  
chloridu a dimethylstanniumdichloridu.
11. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10,  
v y z n a č u í c í s e t í m, že tepelně  
rozložitelný prekurzor oxidu křemíku je sloučenina mající  
obecný vzorec  $R_nSiX_{(4-n)}$ , kde R je alkyl, alkenyl, alkynyl  
nebo alkoxy skupina s 1 - 5 uhlíkovými atomy nebo fenylová  
skupina; X je halogenový atom nebo hydroxy skupina; a n je  
číslo od 0 do 4.
12. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 11,  
v y z n a č u í c í s e t í m, že nanášení pokračuje  
až do dosažení povlakové tloušťky mezi 450 a 900 Å.

13. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 12,  
v y z n a č u í c í s e t í m, že je nanášení  
prováděno pod atmosférickým tlakem postupem CVD s použitím  
vzduchu jako nosného plynu.
14. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 13,  
v y z n a č u í c í s e t í m, že ochranný povlak je  
vyráběn na vnějším povrchu skleněné nádoby, určené pro  
opakované použití nebo na keramickém nádobí.