

19



Octrooiraad
Nederland

11 193371

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8403491

51 Int.Cl.⁶
C03C17/245

22 Ingediend: 15.11.84

30 Voorrang:
22.12.83 GB 0008334257

43 Ter inzage gelegd:
16.07.85 I.E. 85/14

44 Openbaargemaakt:
01.04.99 I.E. 99/04

47 Dagtekening:
03.08.99

45 Uitgegeven:
01.10.99 I.E. 99/10

73 Octrooihouder(s):
Glaverbel te Brussel, België (BE).

74 Gemachtigde:
Drs. A. Kupecz c.s. te 1000 HB Amsterdam.

54 Bekleed glazen voorwerp.

Bekleed glazen voorwerp

De uitvinding heeft betrekking op een bekleed glazen voorwerp voorzien van een pyrolytisch gevormde metaaloxide bekleding waarbij ten minste 95% van de metaalionen in de bekleding uit tindioxide en

5 titaandioxide bestaan.

Een dergelijk bekleed glazen voorwerp is bekend uit de Britse octrooiaanvraag 2.069.475. Hieruit is bekend een glazen voorwerp dat is voorzien van een tegen afschuring weerstand bezittende pyrolytisch gevormde laag metaaloxide, waarbij ten minste 95% van de metaalionen in de bekleding uit tindioxide en titaandioxide bestaan. Bij toepassing van deze beide oxiden op een lichtdoorlatend zonnestraalwerend

10 beglazingsmateriaal doet zich het probleem voor, dat reflectiekleuren ontstaat die in de architectuur ongewenst zijn.

De uitvinding beoogt thans een bekleed glazen voorwerp te verschaffen, waarbij het probleem van ongewenste reflectie-kleuren opgelost is.

15 Hiertoe heeft het in de aanhef vermelde bekleed glazen voorwerp volgens de uitvinding het kenmerk, dat het voorwerp een lichtdoorlatend zonnestraalwerend beglazingsmateriaal is en de bekleding ten minste 30% tin en ten minste 30% titaan, berekend als gewichtsperscentage ten opzichte van het in de bekleding aanwezige desbetreffende dioxide bevat, waarbij de relatieve verhouding van tin- en titaanionen in de bekleding zodanig is, dat aan de bekleding een brekingsindex wordt verleend die niet groter is dan 2,2.

20 Verrassenderwijze is gebleken, dat wanneer de bekleding ten minste 30% tin en ten minste 30% titaan, berekend als gewichtsperscentage van de overeenkomstige dioxide in de bekleding, bevat dan het beste compromis wordt bereikt tussen de zonnestralenwerende eigenschappen van de bekleding (die grotendeels te danken zijn aan de aanwezigheid van titaan) en productie en brekingsindex en toename in slijtvastheid (die toe te schrijven zijn aan de aanwezigheid van tin).

25 De brekingsindex van een dunne pyrolytisch gevormde titaandioxidebekleding is 2,3. Door toepassing van de onderhavige uitvinding wordt de brekingsindex van de bekleding in zijn geheel verlaagd door de toevoeging van voldoende tinionen en dienovereenkomstig kan een bekleding volgens de uitvinding worden verkregen in dezelfde optische dikte als, doch met een grotere werkelijke dikte dan een bekleding van praktisch zuiver titaandioxide. De slijtvastheid van een dergelijke bekleding is afhankelijk van de aard en dikte van de bekleding, terwijl interferentie-effecten ten gevolge van de bekleding afhankelijk zijn van zijn 30 optische dikte. De optische dikte van een bekleding, die zijn reflectieve eigenschappen beheerst, wordt gegeven door twee keer zijn werkelijke dikte vermenigvuldigd met zijn brekingsindex. Dienovereenkomstig verschaft de onderhavige uitvinding een mogelijkheid voor het verhogen van de slijtvastheid van een bepaalde bekleding, terwijl zijn kleur in reflectie zo wordt geregeld, dat de verkregen bekleding betere verouderingseigenschappen bezit. Slijtvastheid van een bekleding volgens de uitvinding is verbeterd 35 vergeleken met een titaandioxidebekleding met dezelfde optische dikte, omdat de bekleding volgens de uitvinding een grotere werkelijke dikte heeft en ook omdat de toevoeging van tinionen de aard van de bekleding modificeert op een manier, die gunstig is voor het bevorderen van de slijtvastheid. Het is derhalve mogelijk een dunne titaandioxidebekleding te simuleren, maar met betere verouderingseigenschappen.

40 De brekingsindex van een bepaalde bekleding kan worden gemeten en volgens een klassieke ellipsometrie-techniek, zoals beschreven in "Thin Film Phenomena", K.L. Chopra, McGraw Hill, 1969, blz. 738-741, terwijl verwijzing in dit octrooischrift naar specifieke waarden voor de brekingsindex verwijzingen zijn naar waarden gemeten door die techniek, waarbij de meting wordt uitgevoerd onder gebruikmaking van natrium D licht.

45 Teneinde de slijtvastheid van een bepaalde bekleding te beproeven, kan gebruik worden gemaakt van een ringvormig heen en weer gaand wisorgaan met een inwendige diameter van 2 cm en een uitwendige diameter van 6 cm, hetgeen overeenkomt met een wisoppervlak van 25 cm² en gevormd door een viltkussen op een ringvormig metaalorgaan. Het wisorgaan wordt ondergebracht in een gewogen buis (gewicht van het geheel: 1,7 kg), die in een drager verticaal glijdt. Constant contact wordt daarbij verzekerd tussen het wisorgaan en het monster. De holte door het ringvormige metaalorgaan vormt een reservoir voor 50 een waterige suspensie van fijn zand met een gemiddelde korreldiameter van 0,1 mm, dat uit kan vloeien tussen het viltkussen en het te onderzoeken beklede beglazingsmateriaal. De houder, die het wisorgaan draagt, wordt heen en weer bewogen door een slingersysteem met een amplitude van 3 cm en een frequentie van 1 Hz. Na een bepaalde tijd wordt een slijtpatroon verkregen, gevormd door krassen die zeer dicht bij elkaar liggen, met onbeschadigde bekleding, die daartussen ligt, gevolgd eventueel door volledige 55 of vrijwel volledige verwijdering van de bekleding. Specifieke of vergelijkingsverwijzingen in dit octrooischrift naar slijtvastheid zijn verwijzingen naar slijtvastheid zoals gemeten door deze proef.

Chem. Abstracts 86 (12) p. 202, no. 75903f beschrijft een beglazingsmateriaal dat een laag van TiO₂ en

SnO₂ draagt die niet barst indien men deze laag blootstelt aan zonnewarmte. Geen enkele aanwijzing kan worden gevonden dat zo een laag ook een brekingsindex kan hebben van niet groter dan 2,2 en die ten minste 30% tin en ten minste 30% titaan bevat.

EP-A-0.104.976 openbaart evenmin de uitvinding, want als de daar beschreven op het glas aangebrachte lagen wel SnO₂ bevatten, die verkregen zijn door ontleding van een organisch poeder (en dus door pyrolyse), bevatten de lagen een weinig TiO₂ (tot 15%), maar dit oxide wordt in het geheel niet tegelijk met SnO₂ door pyrolyse gevormd; TiO₂ wordt als zodanig op het glas gespoten. Dit komt dus niet overeen met aanvraagster's product waarvan de laag geheel door pyrolyse geproduceerd is.

Bovendien noemt dit document geen enkele brekingsindex en beschrijft evenmin de hoeveelheden tin en titaan, die in de hoofdconclusie zijn vermeld.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding zijn de relatieve hoeveelheden tin- en titaanionen in de bekleding zodanig, dat aan de bekleding een brekingsindex wordt meegegeven, die ten minste 1,9 is. Dit waarborgt een hoge mate van zichtbare lichtreflectie bij de bekleding.

Teneinde de beste slijtvastheid te verkrijgen, verdient het de voorkeur dat de bekleding ten minste 40% tin, berekend als gew.% van tindioxide in de bekleding, omvat.

Het is volgens de uitvinding bijzonder gunstig wanneer de dikte van de bekleding en de relatieve hoeveelheden van tin- en titaanionen in de bekleding zodanig zijn, dat er interferentieversteking van zichtbare lichtreflectie plaatsvindt binnen het golflengtegebied beneden 500 nm. Op die manier zal het beglazingsmateriaal een metallische tint vertonen bij gewoon daglicht bij reflectie van de beklede zijde.

Met voordeel wordt de bekleding gedragen door vlakglas.

Dergelijk glas kan helder glas zijn of het kan matglas zijn, bijvoorbeeld voor toepassing als uitwendige bekledingspanelen voor gebouwen op verdiepingshoogten. Uitvoeringsvormen van de uitvinding, waarin het vlakglas getint glas is, bijvoorbeeld bronsglas, hebben gunstige lichtabsorberende eigenschappen.

De uitvinding wordt thans aan de hand van de volgende voorbeelden nader toegelicht.

Een titaandioxidebekleding met een dikte van 45 nm kan op glas worden gevormd door pyrolyse van het titanylacetylacetaat. Gebleken is, dat de op deze wijze gevormde titaandioxidebekleding een brekingsindex heeft van 2,3 en dus een optische dikte bij reflectie van 207 nm. Bij het testen van de slijtvastheid van deze bekleding is gevonden, dat over ten minste het centrale gedeelte van het afgesleten oppervlak, de bekleding praktisch volledig werd verwijderd binnen 5 min.

Voorbeeld I

Een oxidebekleding, bestaande uit 40% tin en 60% titaan, berekend als gew.% van het overeenkomstige dioxide in de bekleding, werd gevormd door pyrolyse op een heet glassubstraat van een oplossing van titanylacetylacetaat en tindibutyldiacetaat. De verkregen bekleding had een brekingsindex van 1,9 en werd gevormd tot een dikte van 55 nm, zodat deze dezelfde optische dikte had als de bekleding van het Proefmonster. Wanneer de slijtvastheid van deze bekleding werd beproefd, bleek na 30 min slijtbehandeling, dat in de bekleding slechts enkele krassen zichtbaar waren wanneer de bekleding via een microscoop werd geïnspecteerd.

De bekleding vertoonde een metallische tint bij reflectie.

In een variant van dit voorbeeld werd de bekleding gevormd op getint glas onder oplevering van een reductie in lichtdoorlating.

Voorbeeld II

Een 6 mm dikke strook van versgevoemd heet helder drijfglas werd getransporteerd door een bekledingsstation met een snelheid van 8,5 meter per minuut. De atmosfeer in het bekledingsstation had een gemiddelde temperatuur van 300°C, terwijl de strook, die het station binnenkwam, een gemiddelde temperatuur van 600°C had.

Een bekledingsprecursorooplossing werd als volgt bereid:

Tindibutyldiacetaat	6,7 kg
Titaandiacetylacetaatdiisopropylaet	12,5 kg
Dimethylformamide tot	100 l

Deze oplossing werd versproeid met een snelheid van 120 l per uur onder vorming van een bekleding met een dikte van 42 nm op de glasstrook.

De berekende samenstelling van de bekleding per gewicht was 47% tindioxide en 53% titaandioxide,

terwijl de bekleding een brekingsindex had van 1,9.

Bij lichtinval op het beklede oppervlak van een plaat gesneden uit deze strook, was de lichtdoorlating van de plaat 74,2% en de reflectiviteit van het licht afkomstig van het beklede oppervlak was 22,5%. De bekleding vertoonde een metallische tint bij reflectie, terwijl de slijtvastheid vergelijkbaar was met die van voorbeeld I.

Als variant van dit voorbeeld werd de bekleding aangebracht op getint glas onder oplevering van een verlaging in lichtdoorlating.

Voorbeeld III

- 10 Een 8 mm dikke strook van helder drijfgas werd onder verhitting bekleed door pyrolyse van een bekledingsprecursoroplossing, bereid als volgt:

Tindibutyldiacetaat	9,3 kg
Titaandiacetylacetonatdiisopropylaar	27,8 kg
Dimethylformamide tot	100 l

- 15 Deze oplossing werd overgebracht op de strook bij een snelheid van 87 l per uur onder vorming van een bekleding met een dikte van 53 nm die 40% gew.% tindioxide bevatte. De brekingsindex van de bekleding was 2,1.

- 20 Bij lichtinval op het beklede oppervlak van de plaat afkomstig van deze strook bleek de lichtdoorlating van de plaat 66%, terwijl de reflectiviteit van het licht afkomstig van het beklede oppervlak 28% was. De bekleding vertoonde een metallische tint bij reflectie, terwijl zijn slijtvastheid vergelijkbaar was met die van voorbeeld I.

In een variant van dit voorbeeld werd de bekleding aangebracht op getint glas onder oplevering van een reductie van de lichtdoorlating.

25 Voorbeeld IV

Een 6 mm dikke strook van versgevormd heet bronsdrijfglas werd overgebracht naar een bekledingsstation.

Een bekledingsprecursoroplossing werd als volgt bereid:

Tindibutyldiacetaat	13,2 kg
30 Titaandiacetylacetonatdiisopropylaar	27,8 kg
Dimethylformamide tot	100 l

Deze oplossing werd versproeid bij een snelheid van 22 l per minuut onder vorming van een bekleding met een dikte van 50 nm op de glasstrook.

- 35 De berekende samenstelling van de bekleding in gewichtsprocenten was 42% tindioxide en 58% titaandioxide, terwijl de bekleding een brekingsindex had van 2,1.

Bij lichtinval op het beklede oppervlak van een plaat afkomstig van deze strook bleek de lichtdoorlating van de plaat 39% te zijn en de reflectiviteit van het licht afkomstig van het beklede oppervlak was 24%. De bekleding vertoonde een metaaltint bij reflectie, terwijl zijn slijtvastheid vergelijkbaar was met die van voorbeeld I.

- 40 In een variant van elk van de voorgaande voorbeelden bevatte de bekledingsprecursoroplossing andere ingrediënten onder vorming in de bekleding van een dopingsmiddel, dat tot 5 gew.% van de metaalionen in de bekleding uitmaakte, terwijl de relatieve verhouding van tin- en titaandioxiden dezelfde waarde als bovenbeschreven had.

45

Conclusies

1. Bekleed glazen voorwerp voorzien van een pyrolytisch gevormde metaaloxide bekleding waarbij ten minste 95% van de metaalionen in de bekleding uit tindioxide en titaandioxide bestaan, met het kenmerk, dat het voorwerp een lichtdoorlatend zonnestraalwerend beglazingsmateriaal is en de bekleding ten minste 30% tin en ten minste 30% titaan, berekend als gewichtspercentage ten opzichte van het in de bekleding aanwezige desbetreffende dioxiede bevat, waarbij de relatieve verhouding van tin- en titaanionen in de bekleding zodanig is, dat aan de bekleding een brekingsindex wordt verleend die niet groter is dan 2,2.
2. Voorwerp volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de brekingsindex ten minste 1,9 is.