



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 143150

(51) Int. Cl.³ C 03 C 17/23

(21) Patentsøknad nr. 780521

(22) Inngitt 15.02.78

(23) Løpedag 15.02.78

(41) Alment tilgjengelig fra 17.08.78

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 15.09.80

(30) Prioritet begjært 16.02.77, Frankrike, nr. 7704357

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av halvreflekterende belegg.

(71)(73) Søker/Patenthaver SAINT-GOBAIN INDUSTRIES,
62, Bd Victor Hugo,
F-92209 Neuilly-sur-Seine,
Frankrike.

(72) Oppfinner JEANNIK MARCAULT,
Colombes,
Frankrike.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Japansk (JP) patent nr. 72396T

Oppfinnelsen vedrører belegging av transparente, ild-
faste gjenstander såsom glassplater eller vitrokeramiske
materialer med et halvreflekterende belegg av tinnoksyd som
gir transparente underlag beskyttelse mot varme ved reflek-
5 sjon av infrarøde stråler samtidig som man opprettholder en
tilfredsstillende transmisjonskoeffisient i det synlige om-
råde i solspekteret.

Det er allerede foreslått å fremstille slike trans-
parente tinnoksydbelegg på glassplater eller andre trans-
10 parente underlag ved å påsprøyte flaten som holdes på en høy
temperatur som ligger under mykningspunktet, en organisk
eller uorganisk forbindelse som vil dekomponere ved pyrolyse
når den kommer i kontakt med det oppvarmede underlag slik at
der påføres gjennomsiktige tinnoksydbelegg.

15 Opp til nå, har denne teknikken vært utført ved for-
skjellige fremgangsmåter som vanligvis omfatter påsprøyting
av underlaget som skal belegges av en oppløsning av en tinn-
forbindelse i et vandig eller organisk oppløsningsmiddel.

Disse fremgangsmåter har inntil nå ikke gitt full-
20 stendig tilfredsstillende resultater siden de har en rekke
ulempes, delvis på grunn av kvaliteten i det tilveiebragte
belegg av tinnoksyd (tilknytning, jevnhet i tykkelse, gjen-
nomskinnelighet, optiske egenskaper eller elektrisk lednings-
evne), dels på grunn av vanskeligheter eller problemer med
25 utførelsen; forbehandling av overflaten som skal dekkes,
andre kjemiske reaktanter, fremstilling av oppløsningen som
skal forstøves, fjerning av oppløsningsmiddel som er i over-
skudd og likeledes damper av oppløsningsmidlet eller dekompo-
neringsprodukter.

30 Videre er det i de norske patenter nr. 139681 og
140587 samt japansk patent nr. 72396T kjent å bruke et pulver-
formet, pyrolyserbart beleggningsmateriale.

Oppfinnelsen har til hensikt å forbedre den kjente
teknikk og angår således en fremgangsmåte for fremstilling av
35 en halvreflekterende film av tinnoksyd ved pyrolyse på over-
flaten av et underlag såsom en glassplate eller et vitrokera-
misk materiale, som består i at man påsprøyter overflaten som

143150

2

skal belegges og som har en temperatur på mellom 400 og 650°C, en organisk dekomponerbar tinnforbindelse i form av et pulver og som kan dekomponere til tinnoksyd ved denne temperaturen, og fremgangsmåten karakteriseres ved at pulverpartiklene ikke
5 overstiger 20 µm i størrelse og ved at de befinner seg i suspensjon i en vannfri bæregasstrøm som inneholder en tilsetning av en gassformet fluorforbindelse.

Tilførselen av fluorgass, som er karakteristisk ifølge oppfinnelsen, skjer fortrinnsvis samtidig med påsprøytingen
10 gjennom en åpning i tilførselsledningen for partikler av organisk tinnforbindelser som befinner seg i suspensjon oppstrøms påføringsdysen.

I utførelsen ifølge fremgangsmåten kan man med hell som organisk tinnforbindelse anvende dibutyltinnoksyd som er
15 en forbindelse som er spesielt økonomisk hvis man lar den bli medført av en tørr luftstrøm under trykk.

Etter dimensjonene på glassplaten eller glassbåndet som skal behandles, kan man anvende én eller flere påsprøytingsdyser som er faste eller bevegelige under samtidig forbi-
20 føring av underlaget som skal belegges.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen skiller seg fra tidligere fremgangsmåter ved sin enkelhet i utførelsen og sine moderate omkostninger; man behøver ikke fremstille en forstøvningsoppløsning; man unngår anvendelsen av oppløsnings-
25 midler og det er ikke nødvendig å anvende noen ekstra kjemisk reaktant bortsett fra den gassformede fluorforbindelsen som fortrinnsvis er fluorhydrogensyre som er økonomisk og meget lett å fremstille ved fordampning av vannfri flussyre i flytende tilstand hvor kokepunktet ikke er over 20°C ved
30 atmosfæretrykk.

Erfaring viser på den annen side at tinnoksydbelegget som tilveiebringes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har en god feste-evne og en tilfredsstillende motstand mot korrosjon. Videre har det de ønskede optiske egenskaper og gjennom-
35 skinnelighet i det synlige området i spekteret og refleksjon i det infrarøde området, spesielt for bølgelengder som overstiger 2 µm.

Videre har patentsøkeren konstatert at tinnoksydbe-

leggene har en god elektrisk ledningsevne, noe som gjør det mulig å anvende belagte vinduer som oppvarmbare vinduer.

En annen fordel ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ligger i det forhold at fremgangsmåten kan anvendes på glass som f.eks. har en temperatur i størrelsesorden 500°C , noe som gjør det mulig å anvende fremgangsmåten på vinduer etter at de har gjennomgått termisk herdning eller på vinduer som er underkastet en kjemisk tempring.

Man vil i det etterfølgende gi et eksempel på en utførelsesform av oppfinnelsen.

Det pulveriserte dibutyltinnoksyd tilføres til et reservoar med en porøs bunn. Den komprimerte luft som anvendes som bæregass føres under den porøse bunnen og etter å ha trengt gjennom denne, medfører den en bestemt mengde partikler av tinnpreparat til en mateledning som fører til påsprøytningsdysen eller -dysene. Luften som anvendes har den samme temperatur som omgivelsene og trykket er $0,5$ bar.

Oppstrøms hver dyse, er tilførselsesledningen utstyrt med en åpning for vannfri fluorhydrogensyregass som kommer fra flasker med flytende flussyre som holdes på en temperatur på 40°C . Påsprøytningsdysen er plassert i en avstand fra hverandre på 25 cm og er horisontalt rettet. Forbi dysene kan man føre glassplater som er opphengt vertikalt og med en størrelse på 500×500 mm og en tykkelse på 6 mm, på forhånd oppvarmet ved å være ført vertikalt gjennom en ovn som holdes på 650°C .

Temperaturen på glassplatene når disse passerer forbi påsprøytningsdysene er mellom 610 og 620°C . Hastigheten på forbiføringen av glasset reguleres som en funksjon av matingen til dysene slik at man forbruker 50 g dibutyltinnoksyd pr. m^2 behandlet glass (bare en del av denne mengden vil feste seg på glasset som tinnoksyd). Forbruket av flyssyre er 35 g pr. m^2 behandlet glass.

De tilveiebragte belagte glassplater undersøkes med hensyn til reflekterende evne og transmisjonskoeffisient som en funksjon av bølgelengden.

Resultatene er illustrert i kurvene i den vedlagte tegning.

143150

4

I denne tegningen er kurvene T transmisjonskurven for prøven gitt som en prosentdel av overført lys for hver bølgelengde. Kurven R er en kurve for refleksjonen i prøven.

Som man ser vil på grunn av den høye refleksjon, transmisjonen gjennom glasset bli meget liten i det infrarøde området for bølgelengder større enn 1,5 μm .

Videre har man utført målinger for elektrisk motstandsevne i tinnoksydbelegget på forskjellige punkter på overflaten i prøvene (disse punktene er plassert i en avstand i 10 cm i hver av de to retninger).

De tilveiebragte verdier utført i ohm/flateenhet er gitt i følgende tabell:

Elektrisk motstand i ohm/flateenhet for hver 10 cm

15	16	12	12	13	15
	13	11	11	11	14
	14	11	10	12	15
	12	9	9	10	13
	15	11	11	11	13

20

Man ser at disse verdier tilsvarer en elektrisk ledningsevne som er meget tilfredsstillende for anvendelse av vinduene som oppvarmede vinduer.

25

30

35

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en halvreflekterende film av tinnoksyd ved pyrolyse på overflaten av et underlag såsom en glassplate eller et vitrokeramisk materiale, som består i at man påsprøyter overflaten som skal belegges og som har en temperatur på mellom 400 og 650°C, en organisk dekomponerbar tinnforbindelse i form av et pulver og som kan dekomponere til tinnoksyd ved denne temperatur, k a r a k t e r i s e r t v e d at pulverpartiklene ikke overstiger 20 µm i størrelse og ved at de befinner seg i suspensjon i en vannfri bæregasstrøm som inneholder en tilsetning av en gassformet fluorforbindelse.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at tilsetningen av gassformet fluorforbindelse finner sted samtidig med påsprøytingen ved hjelp av en åpning oppstrøms påføringsdysen i ledningen som fører partiklene av den organiske tinnforbindelse i suspensjon.

3. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene foran, k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske tinnforbindelse i suspensjon er dibutyltinnoksyd og at bæregassen er tørr luft.

4. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de forangående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at fluorforbindelsen er en av forbindelsene i gruppen BF_2 , BrF_5 , ClF_3 , SiF_4 , WF_6 og MoF_6 .

5. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at fluorforbindelsen er vannfri fluorhydrogensyre.

143150

