

228577

P.- 14.600

A 18569 Case 2314 F 0-18  
LIR: PEW.

Rehecha 1

228577



16 OCT. 1956

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en One Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ARTICULOS QUE TIENEN UNA SUPERFICIE DE UNA PELICULA DE OXIDO METALICO".

-----

La presente invención se refiere a la producción de un artículo electroconductor y al tal artículo electroconductor.

Esta invención describe un método perfeccionado para depositar recubrimientos no-uniformes sobre mirillas

5



228577

cerámicas o refractarias. En un aspecto, la presente invención se refiere a la deposición de recubrimientos transparentes electroconductores sobre mirillas cerámicas o refractarias, particularmente las que están provistas de tiras o barras electroconductoras espaciadas lateralmente, en contacto eléctrico con la película y adaptadas para facilitar el paso de la corriente eléctrica por el recubrimiento. Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método perfeccionado de producir recubrimientos de espesor no uniforme sobre mirillas cerámicas o refractarias, para proveer una pantalla contra el calor o la luz, cuyas propiedades de absorción varíen de acuerdo con una norma deseada.

Específicamente, en la práctica de la presente invención, los métodos convencionales usados hasta ahora para producir películas de óxido metálico, en que un chorro de composición tal que forme la película se aplica a una base refractaria calentada previamente, se modifican según las enseñanzas de la presente invención, para producir películas de óxido metálico de espesor variable. Específicamente, se calienta una lámina de material refractario en un horno por encima de la temperatura de formación de la película y por debajo de la temperatura a la que funde la base, se saca del horno en la orientación apropiada respecto al chorro, y se expone inmediatamente al chorro de composición que forme película, que tenga, al menos, una región densa y otra ligera. Se establece un movi-



228577

miento relativo entre la base y el chorro a una velocidad tal que se forme, sobre la base, una película continua que tenga una distribución del espesor transversal de acuerdo con la de densidad del chorro. Sin embargo, puesto que cada incremento de la base a lo largo del eje del movimiento relativo, se enfria al contacto con el chorro, es necesario quitar cada incremento del contacto con el chorro antes de que la temperatura de cualquier porción del incremento descienda por debajo de la temperatura mínima de formación de película. En caso de no realizar esta separación a tiempo tiene como consecuencia una tendencia de la película a apartarse de su variación transversalmente respecto al eje de movimiento y hacerse más uniforme en espesor.

Es conocido que se puede depositar películas electroconductoras transparentes sobre vidrio, aplicando cloruro estánnico a la superficie de vidrio calentada por encima de (204°C). preferentemente (454° a 732°C). Se pueden producir películas de conductividad superior rociando vidrio cilindrado, vidrio de ventana u otro vidrio, a la vez que se calienta a una temperatura por encima de (204°C.) pero por debajo de la temperatura a la que funde el vidrio, con tetracloruro de estaño u otras sales de estaño en solución acuosa o en estado de vapor, en presencia de un agente reductor, como metanol, clorhidrato de fenil-hidracina, u otros agentes. Las películas obtenidas de esta manera son de composición desconocida, pe-



228577

ro parece que contienen una cantidad preponderante, del  
orden de 97 a 99 %, de óxido de estaño y ciertas impure-  
zas que pueden incluir estaño metálico, carbón, silicio,  
socio y cloro y otras impurezas, según la composición de  
5 la solución estánnica aplicada. Estas películas tienen  
un espesor de 50 a 800 milimicras aproximadamente, son  
transparentes y tienen la característica poco corriente  
de ser electroconductoras. El grado particular de la elec-  
troconductividad depende, en gran medida, de la naturale-  
10 za del proceso de deposición de las películas y de la com-  
posición de la solución que contiene estaño. Estas pelí-  
culas de óxido de estaño tienen una resistividad super-  
ficial inferior a unos 500 ohmios por unidad de superfi-  
cie, y una resistividad específica inferior a unos 0,01  
15 ohmios-centímetro. Más adelante se darán más detalles res-  
pecto a la producción de estas películas.

Aunque artículos que tienen estas películas  
son útiles en muchos aspectos, se han encontrado especial-  
mente útiles como parabrisas o mirillas en automóviles,  
20 aviones, trenes y vehículos análogos. En tales aplicacio-  
nes, el recubrimiento se coloca en serie con un manantial  
de potencial eléctrico y se usa como elemento de caldeo  
para calentar la mirilla e impedir la deposición de hie-  
lo, niebla, etc. sobre la misma.

25 En la producción de tales artículos elec-  
troconductores, una lámina de vidrio, corrientemente de  
vidrio cilindrado u otro vidrio plano (incluyendo estruc-



228577

5 turas de vidrio doblado o curvado), se provee con tiras de metal conductor, apropiado para barras terminales. Estas tiras se colocan generalmente junto a los bordes del vidrio (corrientemente dentro de 1,77 cm. del borde y, en las realizaciones preferentes, se colocan en bordes opuestos. Por ejemplo en una mirilla esencialmente rectangular, como un parabrisas, se colocan dos barras en un par de aristas marginales opuestas. Estas tiras metalizadas tienen que poder resistir las condiciones de oxidación y temperatura del tratamiento y, por lo tanto, preferentemente, deben de ser de carácter cerámico. Además, deberían poderse barnizar o formar de otra manera un recubrimiento del vidrio adherente, bien unido. Estas tiras deben adherirse fuertemente a la lámina de vidrio y deben tener una conductividad al menos 10 a 20 veces la del recubrimiento conductor. Generalmente, las tiras tienen, aproximadamente, 2,5 a 25 mm. de anchura. También, se puede colocar tiras de una plata que seca al aire, no-cocida, encima del recubrimiento electroconductor como barras conductoras.

15 En la práctica, se ha encontrado que las composiciones más satisfactorias, para empleo en la preparación de barras terminales, comprenden un polvo metálico muy conductor, (preferentemente oro o plata) y un aglomerante vitrificante. Los ingredientes que forman el aglomerante vitrificante, p. ej., litargirio, ácido bórico y



228577

sílice, se calientan a una temperatura suficiente, p.  
eje., 927°C. para hacer que fundan y formen una masa ví-  
tra. Esta masa se convierte entonces en una frita moliém-  
dola, corrientemente en un molino de bolas. El metal elec-  
5 troconductor, tal como plata finamente dividida, se añade  
entonces a la frita y se añade vehículos de rociado o ta-  
mizado para facilitar su aplicación. Algunos de los vehí-  
culos empleados corrientemente son: aceite graso francés,  
trementina, agua y alcohol etílico. Para evitar la pro-  
10 ducción de barras terminales que desarrollen, con el uso,  
tensiones excesivas en el vidrio, se debe colocar las ba-  
rras terminales, preferentemente, en las aristas extremas  
del vidrio, y el espesor de las barras terminales no debe  
pasar de unos 0,125 mm. y preferentemente, debe ser menor  
15 de unos 0,075 mm.

Después de la aplicación de las barras termi-  
nales metálicas a la lámina de vidrio por enlucido u otro  
método, se calienta la lámina a la temperatura a que se  
puede efectuar la aplicación del recubrimiento conductor,  
20 p. ej., por encima de 204° a 427°C. aproximadamente, pero  
por debajo del punto de fusión del vidrio. Corrientemente,  
510° a 621°C. es la temperatura elegida. Durante este ca-  
lentamiento, el recubrimiento metálico cerámico se vitrifi-  
ca y funde sobre el vidrio, de forma que se establece una  
25 unión firme entre el vidrio y el recubrimiento metálico.

Cuando se ha calentado el vidrio como se aca-  
ba de describir, durante dos minutos o más, se saca de la



228577

cámara de caldeo e inmediatamente, se rocía con la diso-  
lución recubridora antes de que pueda producirse un enfria-  
miento sustancial de la lámina de vidrio. Se coloca una  
cantidad de la solución recubridora en una pistola de pro-  
yección pulverizadora y se rocía la lámina de vidrio ca-  
5 liente con un chorro pulverizado de este material. Corrien-  
temente esta operación de rociado se realiza en aire de hume-  
dad atmosférica o en oxígeno. Sin embargo, se ha obtenido  
recubrimientos conductores incluso cuando parece que el oxí-  
10 geno está ausente, aunque es probable que esté presente  
oxígeno, o de la atmósfera, o combinado en agua o compues-  
to análogo. Este proceso tiene como resultado la produc-  
ción de una base recubierta con una película electrocon-  
ductora de óxido de estaño.

15 Artículos producidos según la descripción an-  
terior, de lo cual se darán más detalles más adelante,  
son adecuados para empleo como mirillas o ventanas. Co-  
rrientemente, se laminan con un plástico adecuado, tal  
como polivinil butiral, para reforzar el vidrio y produ-  
20 cir el llamado "vidrio de seguridad". Estas mirillas se  
pueden calentar con buenos resultados poniendo un poten-  
cial eléctrico entre las barras terminales, utilizando  
así la película conductora como elemento de resistencia.

25 Productos hechos de esta manera han sido sa-  
tisfactorios cuando la energía necesaria para calentar  
la lámina de vidrio no es muy grande. Sin embargo, en  
muchos casos, estos productos tienen que ser capaces de



228577

suministrar grandes cantidades de calor, p. ej., por encima de  $\approx 500$  Cal. por hora por  $9 \text{ dm}^2$ . Tales requisitos significan que tienen que pasar por la película corrientes eléctricas de muchos amperios.

5                    Se ha encontrado que un número indebidamente grande de parabrisas o paneles análogos, del tipo aquí considerado, han fallado en uso o en el caldeo por rotura del vidrio durante el paso de la corriente a través de la película electroconductora. La presente invención se puede utilizar para fabricar artículos menos sujetos a fallos. Esto se consigue aplicando películas electroconductoras que tienen resistencia no-uniforme por unidad de area. La distribución de la resistividad superficial de la película aplicada de esta manera es tal que  
10 las zonas de la película que tienden a producir las mayores temperaturas y/o generar la mayor cantidad de calor, están situadas en puntos separados de las barras terminales una distancia sustancial, p. ej. al menos 5 a 10% de esta distancia entre las barras terminales. Esto es,  
15 corrientemente, al menos 2,5 a 5 cm. para los parabrisas comerciales. Esto se puede conseguir proporcionando películas electroconductoras que tengan su máxima conductividad junto a la barra terminal y menor conductividad en la zona separada de las barras terminales en el trayecto de  
20 la corriente entre las barras terminales.  
25

Hablando idealmente, es de desear que cada zona o zonas de máxima generación de calor o aumento de tem-



577

peratura estén separadas de las barras terminales como se considera aquí. Sin embargo, ésto puede no ser completamente posible por la configuración de la lámina o base.

5 Por ejemplo, muchos artículos que tienen películas electroconductoras no son rectangulares. En consecuencia, barras terminales junto a los bordes de los mismos pueden tener distintas longitudes y pueden estar dispuestas en forma no-paralela. Frecuentemente, en tales casos, grandes densidades de corriente tienden a establecerse en los extremos de las barras, particularmente cuando las barras terminales son cónicas acabando en punto. Análogamente, la distancia entre partes opuestas de las barras terminales pueden variar tanto que se establezcan grandes densidades de corriente en ciertas zonas a lo largo de una barra terminal. En estas zonas, la generación de calor tiende a ser grande y puede incluso exceder la generación de calor de otras zonas en la lámina o base. Esto es indeseable y debe evitarse.

10

15

Incluso en casos en que es imposible o excesivamente difícil evitar algunos puntos calientes en, o junto a, la barra terminal, la cantidad de calor generado y/o el aumento de temperatura se puede reducir proveyendo una zona de la película en el trayecto de la corriente hacia tales puntos calientes, que tenga mayor resistencia por unidad de area que la de la película contigua a la barra terminal.

20

25

La provisión de películas en que las zonas



228577

preponderantes de máxima resistencia por unidad de area  
están separadas una distancia sustancial de las barras  
terminales ofrece ciertas ventajas además de reducir al  
mínimo las roturas y averías de la película contigua a  
5 las barras terminales. Cuando los artículos aquí consi-  
derados se emplean como mirillas en aviones u otros vehi-  
culos, el area central de la película permanece libre de  
hielo, nieve o vaho en condiciones atmosféricas tan seve-  
ras que, con la potencia disponible, no sea posible evi-  
10 tar su acumulación en toda la superficie de la mirilla.

Se ha encontrado que cuando se rocía cloruro  
estánnico, o un compuesto análogo de formación de pelícu-  
la, sobre la superficie de vidrio caliente, incluso por  
un período de tiempo relativamente corto, durante el cual  
15 se enfria la superficie hasta por debajo de la tempera-  
tura de formación de película, la película transparente  
resultante tiene un espesor esencialmente uniforme aunque  
la densidad del chorro no sea uniforme.

Ahora bien, de acuerdo con esta invención,  
20 se ha descubierto, cuando se usa un chorro de densidad no  
uniforme, que se puede obtener una película de espesor no  
uniforme si la operación de rociado se interrumpe sufi-  
cientemente pronto y antes de haber conseguido un espesor  
de película esencialmente uniforme.

25 Así, pues, según esta invención, se ha descu-  
bierto un nuevo método de proporcionar, a una base refrac-  
taria, una película electroconductora de resistencia no-uni-



577

forme, prescrita, por unidad de superficie en una sola  
operación de rociado. Según este método, una base re-  
fractaria caliente se rocía con una solución adecuada  
que forme película, manteniendo un chorro de densidad no  
5 uniforme, es decir, una capa que es más concentrada en  
unas porciones que en otras y se interrumpe el rociado  
una vez que se ha formado una película esencialmente con-  
tínua, pero antes de que la temperatura de cualquier por-  
ción de la base descienda por debajo de la temperatura mí-  
nima de formación de película.

10 La operación de rociado tiene que realizarse  
dentro de ciertos límites críticos para poder obtener una  
película de resistencia no uniforme por unidad de super-  
ficie. Si la operación de rociado se continúa demasiado  
15 tiempo, la cantidad de película formada en todas las por-  
ciones de la base caliente tiende a ser uniforme y se for-  
ma una película de espesor substancialmente uniforme y de  
resistencia uniforme por unidad de superficie. Por lo ten-  
to, la operación de rociado tiene que completarse en cues-  
tión de sólo unos pocos segundos.

20 La cantidad de película que se puede formar  
sobre la base es función de la cantidad de solución de  
rociado puesta en contacto con la base, mientras la base  
está a una temperatura de formación de película. Así pues,  
25 para conseguir una película electroconductora transparen-  
te, de espesor no uniforme y resistencia por unidad de su-  
perficie no uniforme, empleando un recubrimiento de densi-



577

dad no uniforme, el recubrimiento tiene que realizarse dentro de ciertos límites en relación a la cantidad de solución que forma la película que se pone en contacto con la base caliente. Esta cantidad varía desde una cantidad suficiente para formar una película esencialmente continua hasta una cantidad que es menor que la necesaria para formar una cantidad máxima de película en todas las porciones de la base calentada. Se ha de entender que, si la operación de rociado se continúa hasta este punto de formación de película máxima, o se sobrepasa, se forma una película de resistencia por unidad de superficie substancialmente uniforme. Este resultado indeseable se consigue porque mientras las zonas de la base expuestas a las regiones densas del rociado se enfrían por debajo de la temperatura de formación de la película, otras zonas de la base expuestas a las regiones ligeras del rociado están aún por encima de la temperatura mínima de formación de película. Por lo tanto, la película continúa formándose en las otras zonas a no ser que se interrumpa el rociado o detenga de otra forma la exposición de la base al chorro, antes de que alguna zona se enfríe por debajo de la temperatura mínima de formación de película debido al contacto con el chorro.

Es conocido que la cantidad de película formada y la resistividad de la película están influenciadas también por los ingredientes de la solución de rociado, la humedad de la atmósfera de rociado y la temperatura de la base durante el mismo, pero tales efectos no son de gran impor-

16 OCT.



223577

tancia en la producción de una película de resistencia no-uniforme por unidad de superficie en una sola operación de rociado, porque ejerce el mismo efecto en todas las porciones de la película, tendiendo, por lo tanto, a efectuar a las distintas zonas de la base rociada en la misma medida.

Las películas electroconductoras y transparentes formadas por estas técnicas de rociado no se limitan a las que consisten esencialmente en óxido de estaño, como se ha descrito anteriormente. Películas de óxido de indio, óxido de cadmio, óxido de cinc y otros óxidos metálicos y mezclas de éstos óxidos entre sí y con pequeñas cantidades de otros óxidos que tengan las propiedades de transparencia y electroconductividad, se pueden producir rociando soluciones de las sales metálicas apropiadas o mezclas de ellas sobre placas de vidrio calentadas. Los principios enunciados anteriormente, se pueden utilizar para obtener películas que contengan estos otros óxidos y tengan la conductividad no-uniforme deseada.

Las películas de óxido metálico formadas por rociado de compuestos metálicos adecuados sobre una base refractaria calentada, se pueden usar para otros fines. Ejemplos de tales películas se revelan en la patente de los E.E.U.U. Núm. 2.564.708. Los mismos principios utilizados como se ha descrito antes para producir películas que tengan electroconductividad no uniforme, se pueden también usar para producir películas de óxido metálico que proveen una transmisión no-uniforme del calor o luz en virtud de



228577

su espesor no-uniforme.

5 Estas últimas películas pueden ser o no electro-  
conductoras, pero su utilidad reside principalmente en su capa-  
cidad para eliminar parte del calor o de la luz que, si no,  
pasarian a través de un vidrio utilizado como mirilla. En  
el vidriado de automóviles donde el vidrio se extiende has-  
ta el techo del automovil, es especialmente importante que  
la parte del vidrio correspondiente al techo se cubra con  
un mayor espesor y que este espesor del recubrimiento disminu-  
ya a lo largo de un eje que se extiende desde el techo has-  
ta el capot para proporcionar un efecto de apantallado gra-  
dual. Puede también ser deseable aumentar el efecto de apan-  
tallado en la zona más baja del cristal con objeto de absor-  
ber luz y calor reflejados por el pavimento y el capot del  
10 vehículo. Las ventanillas laterales de los autobuses tienen,  
preferentemente, bandas oscuras espaciadas, en las zonas su-  
perior e inferior para proteger a los pasajeros de la luz  
solar tanto directa como reflejada, a la vez que tienen una  
zona intermedia clara, para no obstruir la visión del paisa-  
je.  
20

La consecución de lo anteriormente expuesto  
constituye algunos de los principales objetos de la inven-  
ción, otros de los cuales resultarán evidentes por medio de  
la descripción que sigue, junto con las láminas que acompañan,  
25 en las que:

La figura 1 es una vista a escala de un panel de  
vidrio que tiene un recubrimiento transparente, electroconduc-



16

577

tor, de conductividad variable, adecuado para empleo como mirilla en un avión militar;

La figura 2 es un esquema en sección tomado a lo largo de la línea II-II de la figura 1;

5 La figura 3 es una perspectiva esquemática de un método de preparación de un panel de vidrio según la invención;

10 La figura 4 es una vista, en corte, de la figura 3 tomada a lo largo de la línea IV-IV de la figura 3, la cual va en dirección perpendicular a la trayectoria del chorro;

La figura 5 es una vista esquemática, en perspectiva, de otro método de preparación de un panel de vidrio según esta invención;

15 La figura 6 es una vista en corte de la figura 5 tomada a lo largo de la línea VI-VI de la figura 5, la cual va en dirección perpendicular a la trayectoria del chorro;

20 La figura 7 es una vista esquemática, en perspectiva, de otro método de preparación de un panel de vidrio según esta invención, en que el panel lleva una película de espesor variable, necesario para que las propiedades de transmisión sean variables.

25 La figura 8 es una vista esquemática, en corte, de un panel tratado en la forma que indica la figura 7 y tomada a lo largo de la línea VIII-VIII de esa figura;

La figura 9 es una vista en corte de la figura 7 a lo largo de las líneas IX-IX de la misma, que van en di-



OCT. 1953

577

rección perpendicular al eje de aplicación del chorro;

La figura 10 es una vista, en sección, de un panel, mostrando como se orienta para producir sobre él una película de espesor en forma de cuña, cuando se trata el panel con el dispositivo de rociado de la figura 6;

La figura 11 es una vista en corte, e esquemática, que muestra un panel tratado según el método indicado en la figura 3 para producir un recubrimiento de transparencia variable, sobre su superficie;

La figura 12 es una vista de frente que muestra un método alternativo para rociar láminas de vidrio dentro del marco de la presente invención; y

La figura 13 es una vista lateral, tomada a lo largo de la línea XIII-XIII de la figura 12.

El panel representado en la figura 1 comprende una lámina de vidrio 12 de forma sustancialmente rectangular y esquinas redondeadas, que tiene barras colectoras o tiras marginales conductoras 13 de un metal electroconductor, como plata, oro, etc., a lo largo de lados opuestos y junto a los bordes (preferentemente dentro de 5 mm. del borde de la lámina de vidrio). Estas barras colectoras o terminales, que tienen aproximadamente 3 mm. de anchura, están dispuestas a lo largo de los bordes contiguos al par de los lados opuestos, más largos, del panel, por lo cual la distancia entre las barras terminales se hace mínima. Alternativamente, se pueden disponer sobre el par opuesto de bordes más cortos del panel. Toda la superficie



229577

comprendida entre las barras terminales está provista de una película transparente electroconductora 14 de óxido de estaño u otro material, tal como se ha descrito anteriormente.

5                    Como se indica en la figura 1, la anchura de la lámina de vidrio 12 no es constante, sino que varía desde un mínimo en el centro a un máximo junto a los extremos de la misma. Además, las esquinas de la lámina están curvadas o redondeadas. Tales esquinas redondeadas son convenientes por ciertas razones estructurales. Sin embargo, cuando se disponen las barras terminales sobre tales láminas, la película adyacente a los extremos de la misma se calienta demasiado para una sustancia plástica, rompiendo algunas veces el vidrio o "se quema", particularmente cuando la lámina está recubierta en toda su superficie con la capa electroconductora de resistividad superficial uniforme.

10

15

Se ha encontrado que se puede evitar esta dificultad, en un grado apreciable, empleando barras terminales que tengan la sección decreciente acabando en un punto en las esquinas redondeadas. Este estrechamiento empieza generalmente después de empezar el cambio de curvatura de la lámina y se extiende en una distancia de, aproximadamente, un 3 a 25 o 50 mm. terminando antes del final de la curva. Frecuentemente, la porción estrechada se prolonga alrededor de la esquina de la lámina aunque esto no es absolutamente esencial. Cuando se emplean barras construidas de esta manera, la película contigua a las barras termina-

20

25



228577

les muestra menos tendencia a quemarse durante el empleo del panel conductor.

5 Como se indica con la película muy aumentada en la fig. 2, la película electroconductora 14 tiene espesor máximo en los bordes contiguos a las barras terminales y mínimo en la zona central. Debido a esta variación de espesor, la conductividad de las zonas contiguas a las barras terminales es mayor que la de las zonas centrales.

10 Este recubrimiento se puede depositar de acuerdo con el método indicado en las figuras 3 y 4. Según éste método se provee a una lámina de vidrio con barras terminales apropiadas 13, aplicando un recubrimiento fino de composición cerámica, metalizante, conductora, tal como se ha descrito anteriormente.

15 Después de aplicar las barras terminales metálicas a la lámina de vidrio por enlucido u otro método, se calienta la lámina a la temperatura a que se puede efectuar la aplicación del recubrimiento conductor, p.ej., por encima de  $316^{\circ}C$  -  $427^{\circ}C$ , pero por debajo del punto de fusión del vidrio, normalmente  $510^{\circ}C$  -  $677^{\circ}C$ . Durante este caldeo, el recubrimiento metálico cerámico se vitrifica y funde sobre el vidrio de modo que se establece una unión firme entre el vidrio y el recubrimiento metálico. Se ha de entender que ciertos tipos de barras terminales metálicas se  
20 pueden aplicar después de que se ha aplicado la película electroconductora. En tales casos, la lámina de vidrio se calienta y rocía antes de la aplicación de las barras ter-  
25



228577

minales.

5 Cuando se ha calentado el vidrio durante uno, dos, o más minutos, se saca de la cámara de calentamiento e inmediatamente se rocía con la solución recubridora antes de que se produzca un enfriamiento sustancial de la lámina de vidrio. En esta operación, se coloca una cantidad de solución recubridora en una pistola de proyección pulverizadora y se rocía la lámina de vidrio caliente con un chorro pulverizado de este material durante un breve período.

10

Para obtener una película que tenga la variación de espesor deseada, se monta y ajusta la pistola para producir un tipo de chorro "bifurcado" o dividido dirigido horizontalmente, el cual tiene el aspecto indicado por los puntos de la vista en sección, fig. 4, que es más ancho y denso junto a las zonas extremas espaciadas superior e inferior 15, 16 de la sección del chorro, que en la zona central 17 del mismo. Esta distribución del chorro se puede obtener de forma convencional con las pistolas usuales, sencillamente usando presiones de aire, para pulverizar, por encima de las necesarias para producir un chorro uniforme, o ajustando la tobera de la pistola para ensanchar el chorro, a presiones con las que se obtiene un chorro uniforme.

15

20

25 Cuando se ha ajustado la pistola para producir la distribución del chorro indicada en la figura 4, se mantiene el cristal en posición vertical y se mueve transver-



228577

salmente a través del chorro con los bordes superior e inferior de la lámina (con las barras terminales 13 dispuestas sobre ella pasando horizontalmente a través de las zonas densas superior e inferior, del chorro, respectivamente.

5 Se pasa la lámina a través del chorro, a una velocidad tal que una lámina de unos 65 cm. de longitud en su dimensión más larga, y con el contorno indicado en la figura 1, se rocía en cuestión de 2 a 20 segundos. A continuación, se enfría la lámina. En caso necesario, para hacer más es-  
10 peso el recubrimiento, se puede volver a calentar y rociar el vidrio.

Se ha de entender, naturalmente, que se puede emplear otros procedimientos para recubrir la base. Por  
eje., se puede mantener estacionaria la base y pasar el  
15 chorro horizontalmente sobre la base con las zonas densas superior e inferior pasando sobre los bordes superior e inferior de la base respectivamente. También, cuando se está recubriendo una base relativamente pequeña, o cuando se emplea un chorro grande, se puede mantener estaciona-  
20 rios la base y el chorro. En todo caso, la exposición de cualquier sección transversal de la base, al chorro, tiene que terminar antes de que cualquier porción de la sección transversal se enfríe por debajo de la temperatura mínima de formación de película.

25 Se pueden emplear varias soluciones con este fin. Soluciones apropiadas o mezclas típicas, son las siguientes:



228577

1. 90 por ciento en peso  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
10 " " " " formaldeido en sol. acuosa  
(conteniendo 40% en peso de formaldeido)
2. 900 gramos  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
21 " clorhidrato de fenil-hidragina  
90 mililitros de metanol
3. Cloruro estánnico anhidro 20.430 gramos  
Metanol 1.854 mililitros  
Fenil-hidragina 21 gramos  
Agua 7.056 mililitros  
Sulfosuccinato dioctil-sódico en solución 918 gramos  
  
Esta solución compuesta de:  
Sulfosuccinato dioctil-sódico 10 gramos  
Metanol 45 mililitros  
Agua 45 mililitros
4. Solución Núm. 3 (sin sulfosuccinato dioctil  
sódico) 70 mililitros  
Formaldeido acuoso conteniendo 40% en peso  
de formaldeido 45 gramos  
Bifluoruro amónico 3 gramos
5. Solución Núm. 2 100 gramos  
Tricloruro de antimonio 1 ó 2 gramos  
por gr. de cloruro  
estánnico en solución  
Núm. 3.
6. Fluoruro estannoso 5 gramos  
Metanol 4 gramos  
Agua 25 gramos
7. Metanol 1000 mililitros  
Cloruro estánnico anhidro 170 mililitros  
Bifluoruro amónico 6 gramos

Además, se puede rociar de esta manera, cloruro estánnico anhidro en forma de líquido o vapor. Además, se pueden usar otras sales de estaño, tales como cloruro estannoso, ioduro estánnico, fluoruro estánnico, así como sales de otros metales que sean capaces de producir recubrimientos electroconductores transparentes (cloruro o bromuro de cadmio, acetato o bromuro de cinc, tri-ioduro de indio, tetracloruro de



22577

titanio, etc.)

El artículo obtenido de esta manera comprende una base o lámina de vidrio con una película electroconductora del tipo descrito, sobre la misma. El espesor de esta película se indica esquemáticamente en la figura 2 y así, se puede detectar una variación apreciable en la conductividad de la película.

Utilizando una lámina típica, producida según el proceso anterior, se midió la resistencia por centímetro cuadrado en varias zonas designadas por A, B, C, D, E, F, G, H, e I (figura 1). Las zonas A, D, G, C, F, e I estaban situadas dentro de 2,5 o 5 cm. de los bordes laterales, las zonas A, G, C, I estaban sólo a unos 5 cm. de los extremos de la lámina y las zonas D y F aproximadamente en el centro de la misma. Las zonas B, E y H estaban situadas aproximadamente a mitad de distancia entre las zonas A y C, D y F, y G e I respectivamente. La resistencia por unidad de area en ohmios (la resistencia superficial de un area de 6.5 cm. cuadrado fueron las siguientes:

20	Zona A	92	ohmios	por	unidad	de	area
	" B	136	"	"	"	"	"
	" C	97	"	"	"	"	"
	" D	92	"	"	"	"	"
	" E	102	"	"	"	"	"
	" F	77	"	"	"	"	"
	" G	138	"	"	"	"	"
	" H	175	"	"	"	"	"
25	" I	140	"	"	"	"	"

Se entenderá que la resistencia indicada es la resistencia media de 6,5 cm<sup>2</sup>. Así, pues, aunque la resisten-



228577

5      cia puede haber sido mayor o incluso infinita en un punto aislado de area pequeníssima, dentro del cuadrado, la resistencia del cuadrado era la indicada anteriormente. De esta tabla resultará evidente que el área de máxima resistencia de la película está en la zona separada de las barras terminales y designada por H.

10      También resultará evidente que, en general, una zona intermedia en el trayecto más corto entre las barras terminales, sustancialmente en cualquier punto de las barras, tiene una resistencia mayor que las zonas del mismo trayecto que están junto a las barras. No es necesario que la resistencia en la zona central sea mayor que la resistencia a lo largo de toda la longitud de las barras terminales. Se desea solamente que, al determinar la resistencia, cualquier trayecto lineal de longitud mínima desde  
15      un punto de una de las barras terminales a la otra (por ejemplo de A por B a C o de D por E a F) pase a través de una zona central separada de por lo menos una de las barras terminales en una distancia de por lo menos 5 % de la longitud del trayecto que tiene una resistencia mayor, por  
20      unidad de area, que la zona dentro del 5 % de la longitud del trayecto (por ejemplo un cm.) de la barra terminal. Corrientemente, la resistencia media por unidad de area de la película dentro de tal distancia desde una barra terminal, está por debajo de la resistencia media de la película.  
25      la.

Se entenderá que es permisible una amplia va-



228577

riación de resistencia en la película. Tal variación es permisible en tanto que la distribución de corriente durante el paso de corriente es tal que las Zonas o áreas de temperatura (o densidad de corriente) más altas están separadas al menos 2,5 o más cm. de la barra terminal y que la temperatura de la película contigua a la barra terminal, es inferior que la de la zona de máxima temperatura o generación de calor en la película.

La variación de resistencia entre la zona central y las zonas contiguas a las barras terminales no tiene que ser grande. Así, como se muestra en la tabla anterior, la resistencia de la zona D no es más que el 5 % inferior a la resistencia de la zona central E. La diferencia debe ser, en todo caso, por lo menos suficiente para evitar el establecimiento de una máxima generación de calor o densidad de corriente en la zona conductora de la película contigua a la barra terminal. Esto requiere corrientemente que la resistencia por unidad de area (resistividad superficial) de zonas contiguas a las barras terminales sea por lo menos 3 al 5 % inferior a la zona de resistividad superficial máxima de toda la película (medido en cm. cuadrados y preferentemente que la resistividad superficial de zonas de la película en la mayoría de los puntos, a lo largo de la barra terminal, sea por lo menos 5 a 10 % inferior a la de la zona central que está en el trayecto más corto a la barra terminal opuesta. Por ejemplo, las zonas A, D y G deben ser al menos de resistencia 3 a 5 % inferior que las areas B, E y H respecti-



228577

vamente. En general, la resistividad superficial media de una tira, a lo largo de la barra terminal y de anchura 5 % de la distancia entre las barras terminales, será inferior a la de toda la lámina, o al menos a la de una tira de igual tamaño entre las barras terminales y separadas de éstas. Preferentemente, el cambio de resistividad superficial es gradual y normalmente se evitan cambios bruscos.

Un método conveniente para observar y determinar la situación de la zona de máxima generación de calor en el panel, requiere el recubrimiento de la película electroconductora con una capa fina (aproximadamente 0,025 mm. de espesor) de un material fácilmente fusible, como cera de abejas aplicación de un potencial eléctrico adecuado, p. ejemplo 10-400 voltios, entre las barras terminales, y observación del punto en que la cera empieza a fundir. Este punto puede ser considerado como la zona de máxima generación de calor.

En ciertos casos, no es necesario que haya zonas de pequeña resistividad superficial contiguas a ambas barras terminales. Por ejemplo, cuando la configuración de un artículo es tal que una de las dos barras terminales paralelas es sustancialmente más larga que la otra, la densidad de corriente máxima tiende a establecerse junto a la barra más corta. Para evitar una generación de calor excesiva, la zona junto a la barra terminal más corta debe tener una resistividad superficial media inferior a la otra zona separada de la misma. Por otra parte, las zonas a lo largo de la



228577

barra terminal más larga, no tienden a genera un calor excesivo, y por lo tanto puede que no se requieran precauciones especiales a lo largo de esta barra.

5 Se llama la atención sobre el hecho de que la resistencia de las zonas G, H e I es apreciablemente mayor que la resistencia de las zonas del lado izquierdo del panel, A, B y C, o de las zonas centrales D, E y F. Esta variación se establece al mover la placa o lámina a través del chorro, teniendo el borde delantero, normalmente, la  
10 resistencia máxima. Cuando se desean mayores resistividades superficiales en un extremo que en el otro, se pueden obtener, sencillamente, pasando el panel a través del chorro, con el extremo que se desea que tenga la mayor resistividad superficial por delante.

15 En ciertos casos, no es necesario que haya zonas de pequeña resistividad superficial junto a las dos barras terminales en toda su longitud. Algunas veces se desea que tales zonas de pequeña resistividad superficial estén situadas en algún punto entre las barras terminales.  
20 Este es el caso de los paneles que tienen un contorno tal que las barras terminales tienen que colocarse en posición no-paralela entre ellas. Un ejemplo típico de este tipo de panel se representa en la fig. 5 que muestra un panel con forma de trapecoide.

25 En la figura 5, se muestra un panel 20, en perspectiva; se está rociando con una solución de sal metálica adecuada para producir un recubrimiento electrocon-



228577

ductor transparente. El panel 20 comprende una base de vidrio 22 en forma de trapezoide, que tiene barras terminales 24 dispuestas a lo largo de bordes no-paralelos de la base. Si se depositase una película de resistividad superficial uniforme sobre esta lámina de vidrio 20, las secciones del panel intermedias de los extremos más próximos o superiores de las barras terminales tendrían tendencia a calentarse más que el resto del panel porque la corriente pasa más fácilmente a través del recubrimiento electroconductor donde la distancia entre secciones opuestas de las barras terminales es más corta. Esto causa, frecuentemente, fallos en la película junto a los extremos más próximos de las barras terminales.

Sin embargo, según esta invención, si se aplica una película de resistividad superficial no-uniforme, de tal modo que la resistencia de la película entre las barras terminales sea sustancialmente la misma en toda la longitud de las mismas, se evitan tales fallos. Se produce tal película de resistividad superficial no-uniforme sobre el panel 20 de la figura 5 ajustando la pistola de proyección de modo que se forme un chorro de sección alargada, tal como muestra la fig. 6. El chorro es más ancho y más denso en la mitad inferior 23 del chorro que en la mitad superior 25. Se puede obtener esta distribución con pistolas de proyección convencionales, sencillamente ajustando la presión del aire de la pistola 26, que tiene dos orificios para el aire, de modo que se emplea una presión del aire más alta



228577

en un orificio que en el otro.

5 La región densa 23 de la distribución del chorro mostrada en la fig. 6 se dirige a las zonas de la base de vidrio 22 de la fig. 5, de modo que la región densa del chorro incide sobre el vidrio en la zona donde se desea que la resistividad superficial de la película sea mínima. En el panel que muestra la fig. 5, dicha zona es la zona intermedia entre los extremos de las barras terminales que están más separados, es decir, la porción marginal más larga 27 del panel. En forma análoga, la zona poco densa 25 del chorro se dirige a la base de modo que incida sobre la base en la zona donde se desea una película de resistividad superficial más alta. Esta zona sería la porción marginal más corta 28 entre los extremos más próximos de las barras terminales en el panel de la fig. 5, es decir, la porción superior del panel.

15 Los ejemplos siguientes aclaran el hecho de que la operación de proyección tiene que realizarse dentro de ciertas condiciones especificadas para producir películas electroconductoras transparentes de resistividad no-uniforme.

#### EJEMPLO I

25 Se calentó individualmente en un horno una serie de seis láminas de vidrio rectangulares de 50,8 cm. x 66 cm. x 0,36 cm. a una temperatura del horno de 648°C. durante unos tres minutos, se sacaron del horno sobre un transportador horizontal precalentado, se rociaron inmediatamente con



228577

una solución de cloruro estánnico que consistía en los siguientes ingredientes:

	Cloruro estánnico .....	20,430 gramos
	Clorhidrato de fenilhidrazina	639 "
5	Solución acuosa al 48% en peso de ácido fluorhídrico .....	134 "
	Agua destilada .....	7.056 mililitros
	Sulfosuccinato dioctil-sódico	918 "
	Metanol .....	2.250 "

10 La pistola de proyección se mantuvo en posición estacionaria unos 35 cm. por encima de la lámina de vidrio y se pasó cada una de las láminas de vidrio a través del chorro, a un ángulo de 90º aproximadamente con dicho chorro y una velocidad del transportador constante de unos 23 cm.

15 por segundo. Realizando la proyección de esta manera, el tiempo que estaba cada placa en contacto con el chorro era aproximadamente el mismo.

20 La presión del aire en la pistola de proyección era 4'2 atm. por cm<sup>2</sup>. La cantidad de solución que incidía sobre cada placa se controlaba variando la presión en el conducto por el que fluye dicha solución.

25 La distribución del chorro tenía la forma partida o "bifurcada", es decir, una forma alargada que es más concentrada en las regiones extremas de la misma que en su centro, como indica la figura 4. Se pasó la lámina a través del chorro de forma que los bordes de la lámina que miden 65 cm. de longitud, pasaban por las regiones densas, e spa-



228577

ciadas, 15 y 16 del chorro alargado.

La distribución de resistencia de las películas de óxido de estaño electroconductoras transparentes, obtenidas de esta manera, están tabuladas en la Tabla I a continuación, junto con las condiciones de proyección correspondientes:

TABLA I

Placa Núm.	Cantidad de solución proyectada. Gramos/seg.	Presión de la disolución. Kg/ cm <sup>2</sup> .	Distribución de la resistividad superficial. Ohmios por 6,5 cm <sup>2</sup> .		
			Arriba	Centro	Fondo
1	-	3	110	230	120
2	9.65	7	95	130	95
3	11.5	8	110	120	95
4	12.0	9	110	120	95
5	20.5	15	75	75	65
6	26.7	20	70	60	75

Las mediciones de resistencia designadas "arriba" y "fondo" se hicieron, aproximadamente, a 2,5 o 5 cm. hacia dentro, desde los bordes de la lámina de vidrio que mide 65 cm. de longitud. Se midieron en zonas semejantes a las designadas por las letras D y F, en la figura 1, junto a las zonas centrales de los bordes de la lámina.

De los resultados del experimento anterior, puede verse que para establecer y mantener una distribución de la resistencia en la que la resistencia de la película de óxido de estaño electroconductor y transparente sea mayor en los bordes de la película que en el centro de la misma, la operación de rociado o proyección tiene que interrumpirse cuan-



8577

do se aplica cierta cantidad de solución al vidrio. Si se aplican cantidades de solución mayores, la relación de resistencia entre el centro y los bordes de la lámina de vidrio, disminuye gradualmente hasta un punto en que se obtiene una película de resistencia superficial sustancialmente uniforme.

#### EJEMPLO II

Se realizó otra serie de experimentos para comprobar los resultados indicados en el Ejemplo I. En esta serie de experimentos, se varió la velocidad del transportador, variando por lo tanto el tiempo en que cada área incremental de la placa transversal al eje del movimiento se mantuvo en la zona de proyección. Todas las demás condiciones se mantuvieron constantes.

Se calentó individualmente una serie de cinco placas de vidrio de 50,8 cm. x 66 cm. x 0,36 cm. en un horno cuya temperatura era de 648°C. durante unos tres minutos, se sacaba del horno en un transportador horizontal precalentado y se proyectó o roció de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo I con una solución de cloruro estánnico cuyos ingredientes eran los de la solución descrita en el Ejemplo I. En estos experimentos, la velocidad de flujo de la solución se mantuvo constante, pero se variaba la velocidad del transportador.

Las distribuciones de resistividad superficial de las películas de óxido de estaño electroconductoras transparentes obtenidas de esta manera están tabuladas en la ta-



228577

bla II junto con las condiciones de proyección correspondientes:

TABLA II

5	<u>Placa Núm.</u>	<u>Velocidad del trasp.</u> cm./segundo	Distribución de la resistividad superficial		
			<u>Ohmios por 6,5 cm<sup>2</sup>.</u>		
			<u>Arriba</u>	<u>Centro</u>	<u>Fondo</u>
	7	9	110	160	110
	8	7.0	75	120	95
	9	5.5	70	90	80
10	10	4.5	65	85	70
	11	3.6	70	65	75

De estos resultados se deduce que disminuyendo la velocidad del transportador, aumentando con ello el tiempo de proyección o el tiempo que permanece la lámina de vidrio en la zona de proyección, la relación de la resistividad superficial de la película en el centro del cristal respecto a la de los bordes del mismo, disminuye gradualmente hasta el punto de obtener una película de resistividad superficial sustancialmente uniforme.

EJEMPLO III

20 Se tomó una medida aproximada de la cantidad de solución que incide sobre las diferentes zonas de la lámina de vidrio de 50,8 x 66 x 0,36 cm. que pasa por un chorro en forma partida o "disperso" a una velocidad de 23 cm. por segundo, cuando la velocidad de flujo de la solución de rociado empleada era de 8,67 gramos por segundo. Se pesaron y colocaron tres bandejas rectangulares de 17 cm. de anchura la una junto a la otra de forma que



228577

la anchura total era 50,8 cm. aproximadamente. A continuación se las pasó a través del chorro con los bordes de las bandejas que medían 50,8 cm. en total pasando a través del chorro en una posición paralela al chorro alargado. La cantidad de líquido que incidía sobre cada bandeja se recogía y se pesaban las bandejas conteniendo el líquido. Las bandejas exteriores recogieron 3,84 y 2,80 gramos de solución respectivamente y la bandeja central recogió 0,40 gramos de solución. Esto dá una indicación de la variación de la cantidad de solución que incide sobre la superficie de una base de vidrio cuando se emplea un chorro en forma partida o "bifurcada".

EJEMPLO IV

Se calentaron individualmente tres láminas de vidrio de 50,8 cm. x 66 x 0,36 cm. en un horno cuya temperatura era de unos 649°C. durante unos tres minutos, se sacaron del horno en un transportador horizontal precalentado y se rociaron inmediatamente con una solución de cloruro estánnico de la composición dada en el Ejemplo I.

El equipo de proyección utilizado fué el mismo que el empleado en el Ejemplo I. La presión del aire en la pistola de proyección era 2,18 Kg./cm<sup>2</sup> por cm<sup>2</sup> y la presión de la solución era unos 0,27 Kg/cm<sup>2</sup>. por cm<sup>2</sup> proyectando unos 0,42 gramos de solución por segundo.

La forma de la sección del chorro era redonda con la región central más concentrada que las porciones marginales del chorro. Se pasó la lámina de vidrio a través del



228577

chorro de modo que los bordes de la lámina que mide 66 cm. de longitud pasaban por las regiones menos densas o marginales del chorro. La velocidad del transportador se varió en la forma indicada a continuación para poder emplear distintos tiempos de proyección. La forma circular tendía a producir una película que tiene una distribución de resistencia en que la porción central de la lámina de vidrio tiene menor resistencia que los bordes de la misma. Los resultados de tales experimentos se indican a continuación en la Tabla III:

TABLA III.

Placa Núm.	Velocidad del transportador.- cm./segundo	Distribución de la resistencia superficial Ohmios por unidad de área		
		Arriba	Centro	Fondo
12	75	700	260	600
13	50	280	130	190
14	23	65	77	70

Se puede usar formas de chorro distintas de las descritas para producir películas electroconductoras transparentes de resistencia no-uniforme por unidad de área.

Por ejemplo, se puede ajustar la pistola de proyección para formar un chorro de sección alargada en que una región extrema, o la región central de la sección alargada es más concentrada que las otras regiones del chorro. El tipo de chorro que se emplee dependerá de la forma de la base sobre la cual se ha de depositar una película, así como de la distribución de la resistividad superficial que se desee.

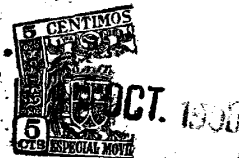


228577

De estos ejemplos se puede deducir que el tiempo permisible para la realización de la operación de proyectar, manteniendo una forma de la proyección determinada, tal como una distribución del chorro en forma de partida, varía según la densidad del chorro, es decir, la cantidad total de solución que incide sobre la superficie a proyectar. Se ha encontrado que tiempos de 2 a 10 segundos son convenientes en la práctica de la invención. En general, se ha visto que deben evitarse tiempos de proyección superiores a 20 segundos.

La invención es particularmente aplicable en relación con la deposición de una película de óxido de estaño transparente. Sin embargo, también es aplicable la invención en relación con óxido de estaño y otros óxidos metálicos, en combinación, en la misma película, tal como películas que contienen una cantidad principal, por lo menos 70 a 80 por ciento en peso, de óxido de estaño, con cantidades menores de los óxidos de antimonio, cobre, cinc, talio, vanadio, cromo, manganeso, cobalto, cadmio, indio o titanio, o mezclas de los mismos. Además, la invención es aplicable con otras películas de óxido metálico electroconductoras y transparentes, como óxido de cadmio, óxido de cinc, óxido de indio, etc., que se pueden preparar utilizando el bromuro, cloruro o acetato del metal correspondiente. Las películas de óxido metálico transparentes, normalmente, tienen una transmisión de la luz pequeña, pero son apropiadas donde esta propiedad no es un serio inconveniente.

Las películas de óxido metálico sobre paneles de vi-



228577

5 drio son también adecuadas para absorber una fracción de la luz y otras radiaciones que incidan sobre el panel. Varias películas de óxido metálico son capaces de producir los resultados deseados. Aplicando soluciones de sales me-  
tálicas capaces de formar estas películas de óxido metálico, o ciertas mezclas de los mismos, de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, resultan películas que tienen transparencia no-uniforme.

10 Los recubrimientos de óxido metálico más apropiados para este fin son los que contienen óxido de estaño, óxido de indio, óxido de cadmio, o mezclas de los mismos, mezclas de óxido de estaño y óxido de antimonio, con o sin pequeñas adiciones de óxidos de bismuto, hierro, cinc, cobre, vanadio, cromo, manganeso, cobalto o mezclas de los mismos,  
15 películas de óxido de hierro, con o sin pequeñas proporciones de óxido de estaño, películas de óxido de titanio y películas de óxido de cobalto. Se da una lista, en la tabla IV, de soluciones específicas utilizadas para formular proyecciones que forman películas de óxido metálico al  
20 ponerse en contacto con bases de vidrio. La invención no se limita a estas soluciones de proyección particulares, porque los principios de formación de una película no-uniforme pueden utilizarse con cualquier composición que forme película, la cual tiene que proyectarse contra una base refractaria calentada, para que reaccione en la superficie  
25 de la base y forme la necesaria película de óxido metálico coloreado.



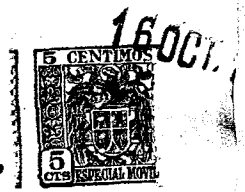
5 Las disoluciones que figuran en la Tabla IV proporcionaron películas de espesor uniforme. Sin embargo, estas películas son susceptibles de aplicarse en espesores variables si la solución de proyección se aplica en una dispersión no-uniforme y la duración del tiempo de exposición de la base de vidrio caliente, al chorro, se limita de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención.



228577

TABLA IV

	Composición de la solución				Color transmitido de la película
	(Sales)	(Disolvente)	% Oxido metálico	$\times L$	
IV-I	73.2g	SnO <sub>2</sub>	71.2%	10%	Azul oscuro
	SnCl <sub>4</sub>			19.5%	
	27 g	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.8 %		
	SbCl <sub>3</sub>				
	75.6 g				
	H <sub>2</sub> O				
	10 g				
	HCl				
IV-2	73.2 g	SnO <sub>2</sub>	80.9 %	20%	Azul-púrpura oscuro
	SnCl <sub>4</sub>			25%	
	15.5 g	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.1%		
	SbCl <sub>3</sub>				
	70.6 g				
	H <sub>2</sub> O				
	15 g				
	HCl				
IV-3	73.2 g	SnO <sub>2</sub>	95.4 %	59%	Azul pálido
	SnCl <sub>4</sub>			39%	
	3.3 g	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.6 %		
	SbCl <sub>3</sub>				
	70.6 g				
	H <sub>2</sub> O				
	15 g				
	HCl				
IV-4	73.2 g	SnO <sub>2</sub>	82.6 %	27%	Negro azulado
	SnCl <sub>4</sub>			15%	
	6.9 g	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.6 %		
					Completamente neutro



22577

Composición de la solución (Sales) (Disolvente)		%	Oxido metálico	%L	%E	Color transmitido de la película	
SbCl <sub>3</sub>	6.8 g		Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.8%			
BiCl <sub>3</sub>	70.6 g						
H <sub>2</sub> O	15 g						
HCl	73.2 g						
IV-5							
SnCl <sub>4</sub>	7.7 g.		SnO <sub>2</sub>	74.7 %	24%	22%	Castaño-verde oliva
SbCl <sub>3</sub>	12.8 g.		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.7 %			
BiCl <sub>3</sub>	70.6 g.		Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.6 %			
H <sub>2</sub> O	15 g.						
HCl	132 g.						
IV-6							
SnCl <sub>4</sub>	36.1 g		SnO <sub>2</sub>	75 %	26%	25%	Verde-azul neutro
SbCl <sub>3</sub>	7.8 g		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.7%			
FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	70.6 g.		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3%			
H <sub>2</sub> O	15 g.						
HCl	132 g.						
IV-7							
SnCl <sub>4</sub>	132 g.		SnO <sub>2</sub>	62.9 %	55%	42%	Verde claro



228577

Composición de la solución (Sales) (Disolventes)		% óxido metálico	X L	*E	Color transmitido de la película.
SnCl <sub>4</sub>					Más hierro causa manchas
36.1 g	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.2%			
SbCl <sub>3</sub>					
73.5 g.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.9 %			
FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O					
70.6 g.					
H <sub>2</sub> O					
15 gr.					
H <sub>2</sub> O					
IV-8	45 g.		47 %	48%	Transmisión ambarrina.
FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O					Esta película impide la transmisión por la gran reflexión.
45 g.					
metanol					
IV-9	45 g.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 86.5%	51 %	46%	Color ámbar
FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O					
3g.	SnO <sub>2</sub>	13.5%			
SnCl <sub>4</sub>					
45 g.					
metanol					
5 g.					
HCl					
IV-10	30 g.	TiO <sub>2</sub> 100 %	62 %	60 %	Ambar transmitida ligera reflexión plateada
TiO <sub>4</sub>					
70 g.					
metanol					
IV-11	20 g.	CoO 100 %	9%	26%	Ambar
acetato de cobalto					



228577

Composición de la solución (Sales) (Disolvente)	% óxido metálico *L *E	Color transmitido de la película
4 H <sub>2</sub> O		
20 g.		
H <sub>2</sub> O		

5 L es la transmitancia luminosa determinada con el fotómetro Weston

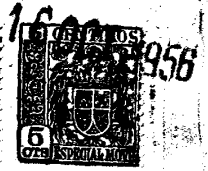
E es la energía total determinada con una "cabeza Radiomática".

10 El aspecto de la presente invención en relación a la variación de la transmisión de la película se muestra en las figuras 7 a 13. Refiriéndose en particular a las figuras 7 y 8, un panel de automóvil 30, que puede estar formado por una sola capa de vidrio o por varias láminas de vidrio con una inter-capa termoplástica, puede recubrirse de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, para producir un

15 recubrimiento con espesor variable a lo largo de un eje transversal al eje del movimiento relativa entre el eje central del chorro de proyección y el vidrio, obteniéndose una densidad gradual en sentido vertical cuando se monta el panel en el automóvil. La densidad del recubrimiento

20 proyectado en el parabrisas del automóvil es sustancialmente uniforme a lo largo de cualquier eje horizontal que coincida sustancialmente con el eje del movimiento relativo entre el panel de vidrio y el chorro de proyección.

25 El panel 30 lleva una porción central 32 que se extiende a lo ancho del automóvil y se une a los laterales longitudinales por los extremos 34. Estos últimos se extienden desde la parte central en planos verticales



228577

sustancialmente perpendiculares al plano tangente al centro de la sección central 32. La parte superior de la porción central está combada, formando una parte del techo 36, en el borde de la capota del automóvil. Es deseable que la parte del techo sea sustancialmente opaca y la parte central 32 lleva una sección superior 33 provista de un recubrimiento de espesor que varía gradualmente hacia abajo desde la parte que forma el techo hasta que desaparece el recubrimiento, aproximadamente a la mitad del panel, para proporcionar una porción clara 35 que se extiende horizontalmente debajo de la porción superior 33.

Dicho panel se puede formar calentando una lámina de vidrio de la misma manera que es necesario hacerlo para formar un recubrimiento electroconductor transparente y rociándolo inmediatamente con una disolución de una sal metálica que produzca un recubrimiento de óxido metálico que tiene un efecto de apantallado contra el calor. Si se orienta el panel 30 de forma que su superficie convexa que expuesta a la proyección, es importante que las posiciones relativas del panel y del chorro sean tales que la parte del techo 36 quede alineada con la región densa 23 del chorro y la porción superior 33 alineada con la región menos densa del chorro 25 y la porción clara 35 se mantenga fuera del contacto del chorro, a medida que se pasa el panel a través de dicho chorro. (fig. 7, 8 y 9). Alternativamente, se pueden mover las pistolas de proyección respecto a la base caliente y fija, para proporcionar el movimiento relativo necesario. En todo caso, es necesario



228577

5 que cada (incremento) del panel 30 quede expuesto al chorro durante un tiempo limitado. Esta exposición debe cesar antes de que la temperatura de cualquier porción del incremento descienda por debajo de la temperatura mínima de formación de película, para asegurar que la película de óxido metálico resultante de la exposición de la base caliente a la composición de la proyección, sea gradual, en la forma deseada.

10 Hay que tener cuidado en asegurar que los bordes delantero y posterior queden exentos de los efectos descritos en la solicitud de patente Lytle de Estados Unidos Nº 144.429, del 16 de Febrero de 1.950. Esto se puede conseguir alargando el periodo de permanencia de la proyección sobre los bordes delantero y posterior de la base caliente en relación con el periodo de permanencia de los incrementos intermedios, bien disminuyendo la velocidad de movimiento de los bordes delantero y posterior del panel a través del chorro o bien girando la pistola de proyección en la dirección del movimiento del panel a través del chorro.

15 Sin embargo, el periodo de cada una de las exposiciones al chorro de cualquier incremento del panel debe limitarse de acuerdo con los criterios expuestos anteriormente,

20

25 Puesto que el espesor de la proyección determina la opacidad de la película formada, se produce un recubrimiento de una densidad sustancialmente uniforme, a lo largo del eje de movimiento relativo entre una lámina y el chorro, y que varia a lo largo del eje perpendicular al eje del movi-



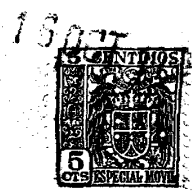
228577

miento relativo. Si la densidad de ésta película es insuficiente, debido a las limitaciones en el tiempo de exposición establecidas anteriormente, se puede repetir el procedimiento de recubrimiento volviendo a calentar el panel recubierto y sometiénolo a otra operación de proyección. Si se necesita más de un recubrimiento para asegurar la densidad de película adecuada, se pueden obtener más recubrimientos uniformes a lo largo del eje del movimiento relativo, invirtiendo los bordes delantero y posterior de la placa expuesta al chorro para la segunda proyección.

Otro método para producir tal película de espesor gradual requirió la colocación del parabrisas en posición invertida (fig. 10) de modo que la parte correspondiente al techo 36 estaba en el fondo y las superficies cóncavas del panel 30 quedaban expuestas al chorro. Este último se aplicó en la forma que muestra la fig. 6, con la región densa 23 incidiendo sobre la parte correspondiente al techo 36, la parte menos densa 25 incidiendo sobre la (franja) 33 del panel y la franja del panel 35 quedaba fuera de los límites del chorro. La película formada por este procedimiento queda en la superficie interior del parabrisas y por lo tanto no se expone a las inclemencias atmosféricas u otros elementos que podrían tender a deteriorar la película.

#### EJEMPLO V.

Una lámina de vidrio plana cortada previamente a 35,6 cm. de ancho, 107 cm. de longitud y 0,635 cm. de espesor, se montó sobre un molde de combar vidrio del ti-



228577

po de armazón hembra con las superficies superiores del perfil y contorno que se desea que tenga el vidrio. Se colocaron el molde y la lámina en una carretilla. Se mantuvo la carretilla, cargada con el molde, en un horno horizontal, durante 5 minutos y 30 seg., durante cuyo tiempo el vidrio caliente se curvó por gravedad, hasta adaptarse a la forma de la superficie del molde. El vidrio combado pasó horizontalmente, por debajo de un chorro procedente de una pistola de proyección orientada de modo que formaba un ángulo de 30° hacia abajo y dirigida transversalmente respecto al trayecto horizontal del movimiento del vidrio, en relación con la pistola de proyección. La proyección resultó de densidad gradual y orientada de forma que la zona más espesa quedaba a lo largo de un borde longitudinal de la lámina de vidrio combada, y el borde en bisel de la zona menos densa de la proyección, alineado con la zona de la lámina donde se deseaba que terminase el recubrimiento. Se llevó el vidrio a través de un chorro procedente de la pistola de proyección orientada a una distancia de unos 10,2 cm. medidos a lo largo del eje central del chorro. La presión del aire en la pistola de proyección era de unos 4 Kg/cm<sup>2</sup> y la disolución para la proyección se alimentaba por gravedad a la pistola de proyección.

La solución de proyección formaba un recubrimiento de óxido que consistía en una mezcla óxido de antimonio-óxido de estaño, en que el antimonio constituía el 20%, en peso, del peso total de antimonio más estaño. La composi-



7 OCT.

220577

ción de la disolución era:

151 gramos de H<sub>2</sub>O

30 gramos de ClH concentrado

146 gramos de SnCl<sub>4</sub>

5

31 gramos de SbCl<sub>3</sub>

El porcentaje de transmisión de los diversos puntos de la placa recubierta, a lo largo de diferentes ejes longitudinales fueron los siguientes:

TABLA V

10

Borde delantero		Borde superior		Borde posterior	
10%	6%	8%	14%	20%	30%
40%	20%	15%	31%	32%	46%
77%	60%	46%	68%	74%	78%
85%	79%	70%	74%	82%	82%
89%	87%	81%	83%	85%	85%
89%	87%	87%	85%	87%	87%

Borde inferior

15

El desarrollo de la película no eran tan intenso en el borde posterior del panel como en el borde delantero o central. Este resultado indica la necesidad de aumentar el tiempo de exposición, de los incrementos posteriores del panel, al chorro productor de la película, cuando se recubren paneles grandes, dentro de los límites de la presente invención. Se puede conseguir esto, bien girando la pistola de proyección en la dirección del movimiento del panel o disminuyendo la velocidad del movimiento relativo de los incrementos posteriores del panel al pasar a través del chorro.

20

25

El panel tiene que moverse a una velocidad mínima en relación con el chorro, de forma que cada incremento del mismo salga del chorro antes de que la temperatura de cualquier



22-577

porción del mismo descienda por debajo de la temperatura mínima de formación de película.

5 Naturalmente, se puede conseguir el mismo resultado exponiendo la base recubierta a un nuevo calentamiento y a una segunda proyección en la que el borde posterior del primer recubrimiento, es el borde delantero en el segundo recubrimiento.

10 Otra utilidad de la presente invención en la formación de recubrimientos de densidad no-uniforme, requiere el empleo del chorro en forma bifurcada (fig. 4) para formar sobre una lámina de vidrio un recubrimiento que tenga zonas densas separadas y una zona intermedia poco densa. Esta forma de proyección está indicada en la fig. 11, en la que una lámina de vidrio 40, después de haberla calentado en un horno, a una temperatura muy superior a la mínima requerida para la formación de película, se saca del horno y se la hace pasar a través de un chorro cuya sección tiene forma bifurcada. La franja superior de la lámina 40 está provista de una capa 44 relativamente densa, que se une por medio de una franja recubierta intermedia 45, con una porción central 46 de la lámina, provista con un recubrimiento relativamente ligero. La intensidad del recubrimiento aumenta hacia abajo a través de una franja intermedia 47 hasta la franja inferior 48. Esta forma de la proyección resulta de alinear las franjas 25 44 y 48 de la lámina 40 con las regiones densas del chorro 15 y 16 y la porción central 46 de la lámina, con la región 17, poco densa, del chorro, cuando se dirige al chorro de



16 OCT 1958

228577

sección en forma dividida, al parabrisas móvil 40, durante el periodo de exposición limitado, descrito anteriormente.

EJEMPLO VI

5 Se preparó una disolución que contenía 73,2 gramos de SnCl<sub>4</sub>; 75,6 gramos de H<sub>2</sub>O, 10 gramos de HCl, y 27 gramos de SbCl<sub>3</sub>, lo que equivale a una concentración de 30% en peso de antimonio referido al peso total de antimonio y estaño en la solución. Se colgaron unas placas de vidrio en una carretilla y se mantuvieron en un horno a 676°C. Al cabo de

10 unos 8 minutos de calentamiento, se sacaron las placas 45 cm. x 45 cm. por 0,625 del horno y se pasaron a través de la disolución de proyección indicada anteriormente. Una pistola de proyección, orientada en la dirección de un eje perpendicular al plano determinado por la lámina caliente, lanzaba

15 un chorro bifurcado, semejante a la forma dividida indicada en la fig. 4, alrededor del eje del chorro. Las partes marginales de la lámina de vidrio quedaron cubiertas por una película gruesa. El espesor de la película disminuía gradualmente hacia el eje central del movimiento de la lámina a través del chorro. La tabla siguiente de los porcentajes típicos de energía total y de energía visible transmitidas medidos con un radiómetro y con un fotómetro Weston,

20 respectivamente.

TABLA VI  
Lámina VI - I

<u>Franja</u>	<u>Transmisión visible</u>			<u>Transmisión de energía total</u>		
44	20%	18%	28%	30%	28%	33%
45	27%	22%	27%	38%	36%	37%
46	47%	41%	42%	47%	44%	44%
47	23%	20%	28%	37%	32%	36%
48	17%	16%	26%	29%	26%	31%



228577

LAMINA VI - 2

<u>Franja</u>	<u>Transmisión visible</u>			<u>Transmisión de energía total</u>		
44	10%	7%	10%	17%	17%	19%
45	13%	10%	15%	22%	21%	24%
5 46	26%	26%	29%	31%	31%	34%
47	8%	6%	12%	17%	17%	19%
48	6%	5%	8%	16%	15%	18%

EJEMPLO VII

10 Se montaron dos pistolas capaces de proporcionar un chorro como el que se indica en la fig. 6, sobre la línea de paso de las láminas de vidrio montadas sobre moldes de combar vidrio dispuestos horizontalmente y que consisten en unas superficies formadoras de esqueleto superior cóncavas en su sección vertical que tienen la forma del contorno que se desea que tenga la lámina de vidrio combada. Se 15 dirigieron las pistolas a un ángulo de 30° por debajo de la horizontal en direcciones opuestas con las regiones densas 23 alineadas con los bordes de las placas que se prolongan longitudinalmente y las regiones menos densas 25 de forma que incidan sobre las placas móviles en la parte interior 20 de los bordes longitudinales. Se calentaron las placas en un horno horizontal a 676°C. durante 5 minutos y medio. Durante el calentamiento, las placas de vidrio plano cedieron, adaptándose con la superficie superior formadora del 25 molde. Inmediatamente después de sacarlas del horno, se pasaron las placas bajo la solución de proyección. Las dos pistolas de proyección estaban dirigidas de forma que la re-



228577

gión densa de la proyección de una de las pistolas estaba alineada con uno de los extremos longitudinales de la lámina de vidrio combada y la zona densa de la proyección estaba alineada con el otro extremo longitudinal de la lámina de vidrio móvil. Las pistolas estaban separadas unos 10,2 cm. de la lámina, medidos a lo largo del eje del chorro.

Se roció y combó un total de 4 láminas. La primera lámina pasó una vez bajo las pistolas de proyección. La segunda lámina se recalentó y pasó una segunda vez bajo las pistolas de proyección. La 3ª y 4ª láminas se calentaron y se rociaron también dos veces. Sin embargo, se dió la vuelta al molde que llevaba las dos últimas láminas antes de la segunda operación de caldeo y proyección. La velocidad del paso de las placas a través del chorro fué 17,8 cm. por segundo. La lámina VII-3 se roció a 4,1 Kg/cm<sup>2</sup>, mientras que la lámina VII-4 se roció a 3,1 Kg/cm<sup>2</sup> de presión, para aumentar la transmitancia a través de la placa en relación con la placa VII-3. El porcentaje de transmisión se determinó por medio de un fotómetro Weston. Los porcentajes de transmisión desde un borde lateral longitudinal al otro y desde el borde delantero al posterior de las láminas figuran en la tabla VII.

TABLA VII  
LAMINA VII - I

<u>Borde delantero</u>		<u>Borde superior</u>		<u>Borde posterior</u>
34%	20%	32%	26%	31%
60%	48%	44%	42%	56%
74%	58%	58%	59%	70%
76%	60%	62%	59%	70%
63%	56%	52%	51%	53%
38%	28%	26%	30%	42%
		Borde inferior.		



228577

LAMINA VII - 2

<u>Borde delantero</u>			<u>Borde superior</u>			<u>Borde posterior</u>		
12%	10%		9%	13%	24%	50%		
40%	45%		27%	36%	59%	84%		
63%	59%		-	60%	71%	86%		
66%	58%		51%	54%	62%	74%		
55%	39%		22%	27%	33%	44%		
24%	13%		11%	11%	17%	24%		

Borde inferior

LAMINA VII - 3

<u>Borde delantero</u>			<u>Borde superior</u>			<u>Borde posterior</u>		
18%	14%	10%	10%	10%	14%	18%		
18%	16%	14%	14%	14%	18%	24%		
24%	26%	22%	24%	22%	24%	30%		
42%	30%	24%	26%	26%	32%	42%		
40%	28%	24%	26%	24%	27%	40%		
24%	18%	18%	16%	15%	16%	22%		
14%	14%	10%	10%	10%	12%	14%		

Borde inferior

LAMINA VII - 4

32%	28%	26%	27%	26%	27%	31%
49%	35%	36%	30%	35%	35%	47%
55%	57%	56%	49%	56%	60%	67%
65%	63%	60%	60%	58%	64%	73%
63%	61%	60%	56%	60%	62%	70%
52%	47%	51%	45%	54%	50%	63%
41%	36%	38%	38%	38%	39%	41%

Borde inferior



228577

Las láminas recubiertas de esta manera pueden utilizarse como paneles de vidrioado o pueden utilizarse para fabricar vidrio de seguridad. Esta última operación requiere (combar) al menos 2 láminas de vidrio, dándoles la forma deseada, proveyéndolas de un recubrimiento según los principios enuncidados anteriormente, por lo menos a una de las láminas de vidrio, y uniendo las láminas a las caras opuestas de una lámina de material plástico transparente, como polivinilbutiral.

Se pueden hacer modificaciones evidentes en estas técnicas, quedando comprendidas en las siguientes reivindicaciones. Al aplicar recubrimientos de espesor variable a láminas pequeñas, puede tratarse toda la lámina como un incremento. En las reivindicaciones, el término "incremento" en su sentido más amplio, se refiere a toda una lámina pequeña, así como a una porción transversal de una lámina grande.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 19 de Mayo de 1.955, bajo el Núm. 509.552, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

.oOo. N O T A .oOo.

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Inven-



228577

ción en España, son los siguientes:

5           1º.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos que comprenden una base refractaria, alargada curvada y una película de óxido metálico que varia de espesor en el sentido transversal a la base sobre ellas, siendo dicha película de óxido metálico de mayor espesor junto a la zona marginal longitudinal de la base y es de espesor relativamente uniforme a lo largo de cualquier eje longitudinal de la base.

10           2º.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos que comprenden una base refractaria alargada, curvada, tanto longitudinal como transversalmente, y una lámina de óxido metálico sobre ella, siendo dicha capa de óxido metálico de un espesor decreciente en el sentido  
15           transversal, pero no en el sentido longitudinal a la base y con su zona más gruesa junto a una zona marginal longitudinal de dicha base refractaria.

20           3º.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos que comprenden una lámina de vidrio alargada, provista de una porción principal que se curva fuertemente  
25           junto a cada uno de los extremos longitudinales, formando alas que se extienden en una dirección, sustancialmente en planos paralelos, sustancialmente perpendiculares al plano tangente al centro de la porción principal y que se comba fuertemente junto a uno de los lados, para formar un trozo de techo, que se prolonga en una dirección desde la porción principal, en un plano sustancialmente perpendicular a las



228577

5 alas, y un recubrimiento de óxido metálico que tiene un espesor máximo en dicha porción del techo y cuyo espesor disminuye a lo largo de un eje transversal respecto a un eje longitudinal en el plano de la superficie recubierta que se extiende entre las alas, pero de espesor sustancialmente uniforme a lo largo de cualquiera de dichos ejes longitudinales.

10 4º.- Mejoras introducidas en la fabricación de un conjunto laminar para empleo como parabrisas de automóvil, caracterizadas porque las mismas comprenden: un par de láminas de vidrio de forma y perfil idénticos y una capa intermedia de material termoplástico, transparente, interpuesta entre ellas; estando cada lámina de vidrio provista de una porción principal que se extiende longitudinalmente, dispuesta de modo que forme el frente del parabrisas, curvándose fuertemente junto a cada una de las extremidades longitudinales del mismo, para formar unas aletas que se prolongan en una dirección en planos sustancialmente paralelos y sustancialmente perpendiculares al plano tangente al centro de la porción principal; curvándose también dicha porción principal fuertemente junto a un borde longitudinal para formar una porción de techo, que se prolonga, en una dirección, desde la porción principal en un plano sustancialmente perpendicular a los planos tangentes a las aletas, y una película de óxido metálico de espesor variable en, por lo menos, una de dichas láminas de vidrio; teniendo la citada película de óxido metálico su máximo espesor en la porción de techo y espesor decreciente a lo largo de un eje transversal a un eje longi-



228577

tudinal en el plano de la superficie recubierta que se extiende entre las aletas, pero de espesor sustancialmente uniforme a lo largo de cualquiera de dichos ejes longitudinales.

5 5º.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos que tienen una superficie de una película de óxido metálico.

Tal y como se describe en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan, y para los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de cincuenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 OCT. 1938

P.A.

Alberto de Eizaburu  
*Alberto de Eizaburu*

MM.-



228577

*W. G. Ball*

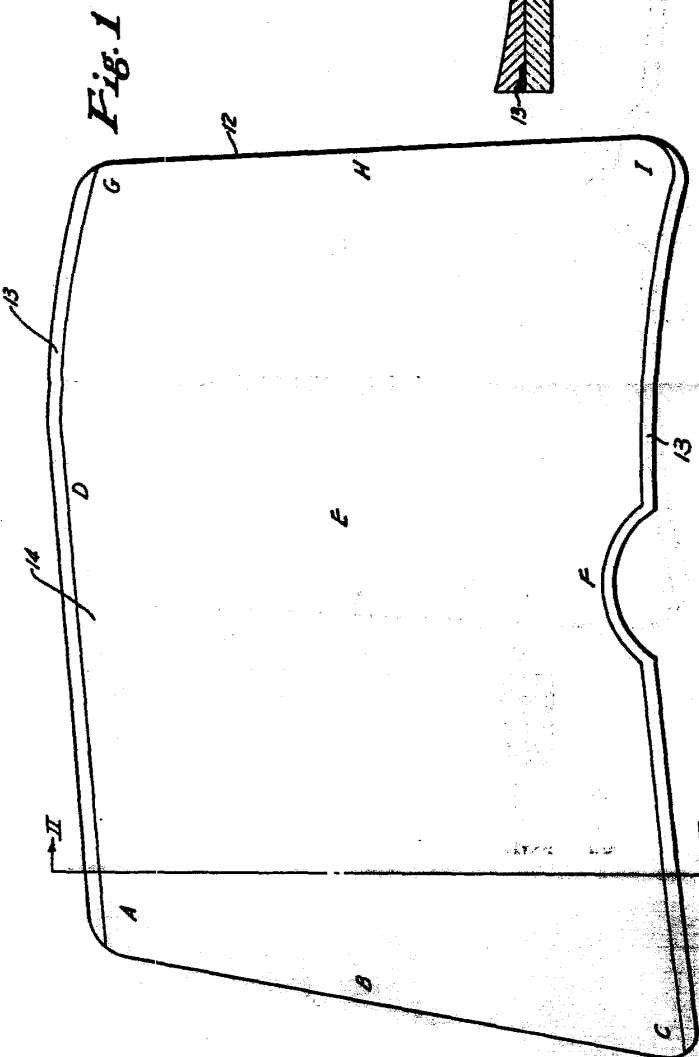


Fig. 1



Fig. 2

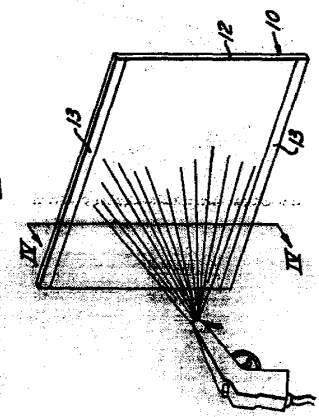


Fig. 3



Fig. 4

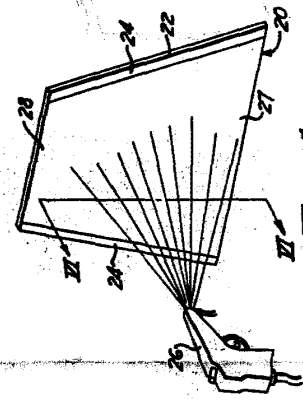


Fig. 5

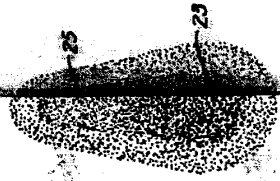


Fig. 6

228577

*Edw.*

Fig. 7

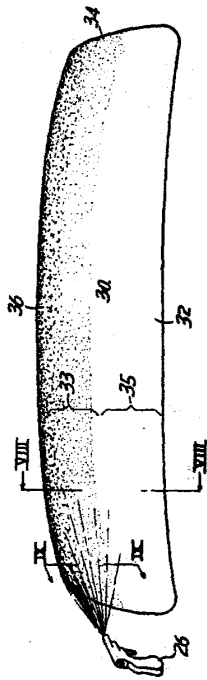


Fig. 9



Fig. 11

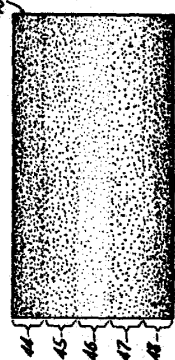


Fig. 12

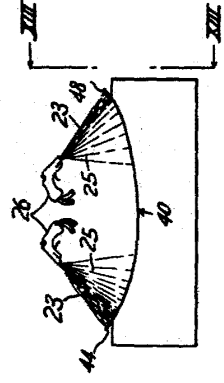


Fig. 10

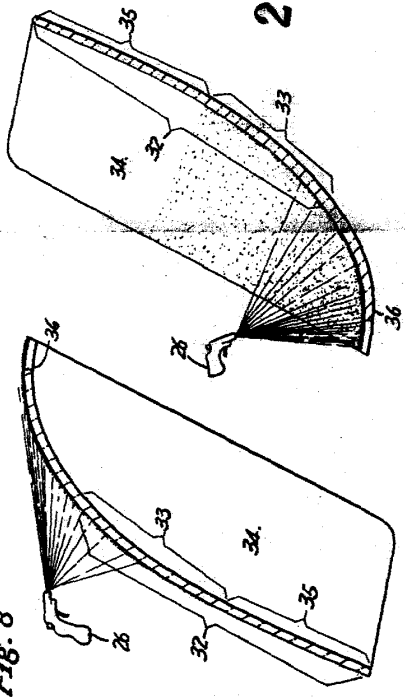


Fig. 8

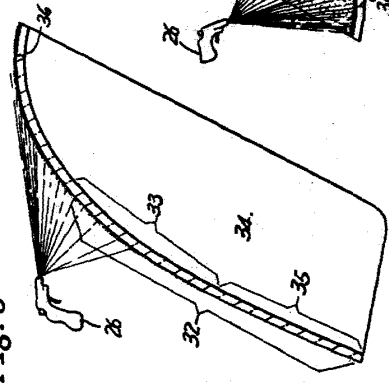


Fig. 13

