

2 MAY 1961

26 4 3 4 3

P.- 20.658

A 53.640

Case 2950-File S.102 PBW (LJR)



26 4 3 4 3

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

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

formulada el 26 de Enero de 1961, con el núm. 264.343

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY, entidad nor-  
teamericana, establecida en One Gateway Center, Pitts-  
burgh, Pensilvania, Estados Unidos de América.

por:

" UN METODO DE PRODUCIR UNA PELICULA ELECTRO  
CONDUCTORA TRANSPARENTE SOBRE UNA SUPERFI-  
CIE DE UNA BASE CERAMICA "

La presente invención se refiere a artículos  
electroconductivos transparentes, nuevos en su género,  
y a nuevos métodos para su fabricación y nuevos prepara-  
dos útiles para aplicación a la superficie caldeada de  
5 una base cerámica, a fin de obtener tales artículos.

Sabido es que puede depositarse una película  
electroconductiva transparente sobre una base de mate-  
rial refractario, tal como vidrio, caldeando la superfi-  
cie del vidrio a una elevada temperatura de, por ejem-  
10 plo, más de 2049C, pero por bajo de la temperatura a la

26 4 3



5 cual la base llega a fundirse, y sometiendo el vidrio, -  
mientras está caliente, a la acción de diversos compues-  
tos de estaño.- La técnica hasta ahora conocida indica  
que pueden producirse películas de óxido de estaño par-  
tiendo de compuestos de estaño tanto orgánicos como - y  
inorgánicos.- Ahora bien, utilizando compuestos orgá-  
nicos de estaño, la técnica hasta ahora conocida enseña  
que el preparado orgánico de estaño aplicado a la su-  
perficie caldeada de una base cerámica o vítrea, tal co-  
10 mo el vidrio, no debe formar vapores de HCl al contacto  
con el vidrio, como se expone en la patente U.S. nº -  
2.567.331, o ha de ser un líquido o solución exenta de -  
halógenos, como se dice en la patente U.S. número --  
2.833.902.

15 La técnica anterior a éste invento también -  
enseña que la presencia de un halógeno en el preparado  
o compuesto formante de película es causa de una eleva-  
da resistividad en la cara divisoria entre un electrodo  
aplicado a la superficie de la lámina de vidrio y la pe-  
20 lícula formada por reacción con tetracloruro estánnico.  
Esta elevada resistencia en la cara divisoria entre pelí-  
cula y electrodo es particularmente elevada cuando el -  
electrodo se compone de un fundente de plata.

25 La técnica ya conocida creía que utilizando -  
preparados orgánicos de estaño para formar películas de  
óxido de estaño, en lugar del  $\text{SnCl}_4$  se evitaba la forma-  
ción de ácido clorhídrico anhidro en la superficie ca-  
liente del vidrio.- Se creía asimismo que el HCl gaseo-  
so presente durante la formación de la película con un  
30 cloruro de estaño originaba en la película una nebulosi-

264343



dad o veladura permanente.- Esta veladura perjudicaba a la claridad óptica de la película y era particularmente recusable cuando la película había de utilizarse en ventanillas o cristales de carlinga de aviones, instrumentos visores ópticos y lugares semejantes, en los que la claridad de visión era requisito principal.- Ahora bien, el empleo de tal preparado orgánico de estaño implicaba una reducción de la conductividad específica de la película formada, y un mayor coste unitario de óxido de estaño en la película resultante, con respecto al empleo del preparado de cloruro de estaño como agente formador de película.

Se vienen empleando otros varios métodos para permitir el empleo de compuestos orgánicos más baratos, tales como tetracloruro de estaño, en lugar de los compuestos orgánicos de estaño, más costosos, para producir películas de óxido de estaño de mayor conductividad sin la consiguiente veladura.- Por ejemplo, la patente U.S. Nº 2.617.741 expone la aplicación de una película de óxido metálico sobre la superficie de una lámina de vidrio, para servir de capa intermedia entre el revestimiento transparente de óxido de estaño y la base de vidrio. Este método se basa en la teoría de que el cloro del tetracloruro de estaño reacciona con el sodio de un soporte o base de vidrio de sílice, cal y sosa, formando diminutas partículas de cristales de cloruro sódico que originan la veladura.

Así, los esfuerzos anteriormente realizados han traído consigo un afán consciente de hacer que la superficie reaccione con un compuesto de estaño a redu-

264343



28  
cir en su contenido de metal alcalino, o bien asegurar  
la ausencia de un halógeno o concretamente de vapores -  
de HCl de la región de la superficie de vidrio cuando a  
ésta se le aplica el preparado de revestimiento forman-  
5 te de la película de óxido de estaño.- Así, ha sido ne-  
cesario en el pasado bien prever una serie de etapas a  
manera de tratamiento preliminar preparatorio de la --  
aplicación del preparado de tetracloruro estánnico que  
forma películas de óxido de estaño altamente conducti-  
10 vas al tomar contacto con vidrio caldeado, o bien utili-  
zar un preparado que no contenga compuesto halógeno, -  
produciendo con ello revestimientos de menor conductivi-  
dad específica.

Se ha realizado una labor considerable para  
15 mejorar la conductividad en la cara divisoria de la pe-  
lícula y la barra ómnibus o conductora.- La técnica an-  
terior al presente invento sugiere la aplicación de una  
tira de oro a la barra conductora, la aplicación de un  
sobrevestimiento de película electroconductiva que se -  
20 extiende hacia dentro sobrepasando la barra conductora,  
y el puenteo de la cara divisoria con una capa metáli-  
ca.- Sin embargo, cada uno de estos métodos implica el  
empleo de etapas adicionales para producir un artículo  
comercialmente aceptable.- Estas etapas son costosas y  
25 requieren una inversión de tiempo.

Es objeto de la presente invención una nueva  
familia de preparados formantes de película, y nuevos -  
procedimientos de formación de películas para obtener -  
películas de óxido de estaño de elevada transparencia, -  
30 gran electroconductividad, buen contacto eléctrico con

264343



las barras conductoras y sustancialmente ninguna nebulosidad, esto es, de un factor de nebulosidad o veladura menor del 1%, sin necesitar ninguno de los tratamientos superficiales destinados a mejorar las características de nebulosidad ni operaciones adicionales en las proximidades de la cara divisoria entre película y barra conductora para mejorar el contacto eléctrico en esta zona peligrosa potencial.

Conforme a la presente invención, una superficie de una lámina de vidrio caldeada recibe una película de un preparado que comprende un compuesto que contiene halógeno, en combinación con un compuesto orgánico de estaño.- En la forma preferida de ejecución del presente invento, se incluyen en el preparado un compuesto que contiene fluor con un compuesto que contiene cloro, en combinación con un compuesto orgánico de estaño.- Se produce así una película de óxido de estaño que posee una electroconductividad mayor que la que es posible utilizando compuestos orgánicos de estaño, bien exentos de halógeno o bien que no formen vapores de HCl al tomar contacto con la lámina de vidrio caldeada.- Además, a pesar de las advertencias premonitorias de la técnica ya conocida, las películas producidas conforme a las enseñanzas de la presente invención se encuentran esencialmente exentas de nebulosidad y tienen un íntimo contacto eléctrico con las barras conductoras de plata cerámica, a su aplicación, a pesar de la presencia de un halógeno en el preparado formante de la película.

Las láminas de vidrio recubiertas con películas de óxido de estaño formadas por aspersión de prepa-

264343



rados que comprenden un compuesto orgánico de estaño y un compuesto que contiene halógeno se vienen utilizando como cierres transparentes, bien de vidrio laminado o de vidrio templado sin laminar.- La superficie recubierta puede ser puesta a masa a fin de facilitar las descargas estáticas.- Cuando se emplean con el recubrimiento barras conductoras espaciadas, y se aplica una tensión eléctrica entre las barras conductoras, pasa una corriente a través de la película.- Las láminas de vidrio templadas y recubiertas de este último tipo se utilizan como lunas o paneles para vitrinas de presentación zoológica. Otros usos para los artículos recubiertos con estas películas son idénticos a los anteriormente indicados para los recubrimientos con óxido de estaño, esto es, ventanillas para vehículos, con propiedades descongelantes, revestimientos transparentes electroconductivos para tubos de rayos catódicos, calentadores espaciales, dispositivos de descarga estática, paneles electroluminescentes y similares, y cualesquiera otros usos desempeñados con anterioridad por revestimientos de óxido metálico electroconductor transparente sobre vidrio y otros materiales cerámicos.

Se sobrentiende que la base vítrea para la película es, normalmente, vidrio ordinario de ventanas, o de sílice, cal y sosa.- No obstante, pueden depositarse películas sobre otros materiales refractarios, entre los que se incluyen el vidrio al borosilicato, porcelana, mica, vidrio al fosfato, carburo de silicio, carburo de tungsteno, loza fina, piedra u otros compuestos refractarios que funden a temperaturas mayores de 620°C a 700°C.

264343



Los compuestos orgánicos de estaño que se han  
utilizado con éxito para obtener recubrimientos adecua-  
dos incluyen el diacetato de estaño-dibutilo, óxido de  
estaño-dibutilo, óxido de estaño-tributilo, dilaurato -  
5 de estaño-dibutilo, acetato de estaño-tributilo, malea-  
to de estaño-dibutilo, hexoato de di-2-etil estaño-dibu-  
tilo, estannito de trifluoro hidrazonio, acetato estan-  
noso, octoato estannoso y dilaurato de estaño-dibutilo.-  
El óxido de estaño-tetrafenilo y el óxido de estaño-trie-  
10 tilo tienen extremada toxicidad para los mamíferos, pero  
producen películas adecuadas.- Otros preparados adecua-  
dos incluyen el dicloruro de estaño-di-n-octilo, cloruro  
de estaño-tributilo, pirofosfato estannoso, cloruro de -  
estaño-trifenilo, pentaclorofenato de estaño-tributilo,-  
15 óxido de estaño-fenilo, dicloruro de estaño-dilaurilo, -  
diacetato de butil-estannonium, succinato de dodecil es-  
taño-tributilo, dicloruro de estaño-dimetilo, estaño-tetra-  
butilo, etc.

Los experimentos que siguen se realizaron con  
20 diversos preparados que contenían compuestos organoestán-  
nicos que, según se vió, producían películas conductoras  
que no necesitaron tratamiento superficial preliminar de  
la lámina de vidrio ni de las barras conductoras. Todas  
las películas producidas en los ejemplos y tablas -  
25 que más adelante se indican tenían buenas propiedades de  
transparencia (antinebulosidad) y proporcionaban íntimo  
contacto eléctrico en la cara divisoria con las barras -  
conductoras, a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLO I

264343



La influencia de la presencia de fluor en la conductividad de la película resultante se determinó mediante los siguientes experimentos, que se realizaron -  
5 utilizando dos pistolas de aspersión a mano independientes (modelo Binks 19), ajustadas a 3,4 atmósferas, con entrada de líquido por sifón.- Con una pistola se aplicó una solución de diacetato de estaño-dibutilo, aproximadamente al 30% en peso, en alcohol etílico 3A; con la  
10 otra pistola de aspersión se aplicó HF anhidro en solución al 12,9% en peso en alcohol etílico 3A.- Se tomaron cinco placas de vidrio plano de sílice, cal y sosa, de diez por quince centímetros por unos seis milímetros de espesor, y se recubrieron a lo largo de sus bordes -  
15 con delgadas tiras de plata cerámica, caldeándolas luego en un horno ajustado a 676°C, durante cuatro minutos y medio.- El caldeo coció las tiras de plata cerámica formando unas barras conductoras que se adhirieron a la superficie de vidrio.- Cada lámina de vidrio se sacó -  
20 inmediatamente después del caldeo, y la superficie de la misma que contenía las barras conductoras fué tratada por aspersión simultáneamente con ambas pistolas, mezclándose entre sí las sustancias en la aspersión -  
25 (pulverización y proyección) antes de tomar contacto con la superficie del vidrio.- Las placas recubiertas presentaban películas exentas de nebulosidad, de alrededor de 100 milimicras de espesor, determinado por su color de interferencia, que era un azul de segundo orden. Este es equivalente al espesor de los revestimientos -  
30 producidos comercialmente para paneles de vidrio reves-

264343



tido utilizados en cierres transparentes para aviones, y obtenidos por medio de preparados de cloruro de estaño.- La resistividad superficial de tales películas comercialmente producidas de éste espesor, es de 100 ohmios/cuadrado.- La influencia de las concentraciones relativas de fluoruro se ilustra en la Tabla I, que sigue:

T A B L A I

Influencia de la concentración de fluoruro  
en la conductividad de las películas

10

Solución de diacetato de estaño-dibutilo aplicada (ml)	Solución de fluoruro aplicada (ml)	Resistividad superficial de la película (ohmios/cuadrado)
5	0	1500
3	3	130 - 135
4-1/2	5	95 - 100
4-1/2	8	80 - 85
3	9	75 - 80

De los resultados de los experimentos realizados y registrados en la Tabla I expuesta, es obvio que aumentando el contenido de fluoruro del preparado orgánico de estaño puesto en contacto con una lámina de vidrio caldeada se aumenta la conductividad de la película formada.

Todas las placas producidas como resultado de los experimentos de la Tabla I se probaron con corriente aplicando 650 voltios entre las barras conductoras, durante cinco minutos.- Las muestras se comportaron bien durante esta prueba con corriente.- En contraste, unas placas tratadas de modo semejante, recubiertas con

30

26 4343



un preparado de cloruro estánnico, presentaron zonas de recalentamiento y chispas en las barras conductoras, como consecuencia inmediata de ser sometidas a una tensión de 400 voltios entre las barras conductoras.- Esto indica que la cara divisoria entre las barras conductoras de plata cerámica y las películas formadas con arreglo a las enseñanzas de la presente invención es muy superior a la cara divisoria entre barras y película, que se obtiene cuando las películas han sido producidas por procedimientos anteriores a éste invento.

EJEMPLO II

Se tomó un número de muestras de vidrio plano pulido, de 46 por 46 cm y 6,4 mm espesor y se trataron de la siguiente manera.- En bordes paralelos opuestos se aplicaron unas barras conductoras de plata cerámica y las láminas de vidrio se caldearon en un horno dispuesto a 676°C, durante 4 1/2 minutos.- Con esto se fijaron las barras conductoras sobre la lámina de vidrio, y se puso la superficie del vidrio a la temperatura de formación de película.- Cada lámina de vidrio se hizo pasar a una velocidad de 23 cm por segundo a través de un dispositivo de aspersión, a la salida del horno después de la operación de caldeo.

Durante estos experimentos, la humedad en la cámara de aspersión se elevó a las peores condiciones de humedad toleradas para un trabajo de tipo comercial, dando una atmósfera de vapor de agua a chorro abierto.- Con esto, la humedad absoluta se elevó a 0,25 kg por kg de aire, ascendiendo la humedad relativa al 68%. - Las con-

264343



diciones de alta humedad incrementan las probabilidades de nebulosidad en la película.

Se dispusieron dos pistolas de aspersión Binks modelo 19, ajustadas a 3,4 atmósferas de presión de aire de atomización, formando ángulo de modo que los chorros se mezclaran entre sí antes de llegar al vidrio.--  
 5 Una pistola suministraba una solución de acetato de estaño-dibutilo al 50% en alcohol etílico 3A; la otra pistola aplicaba una solución de HF al 12,9% en alcohol.

10 Las películas obtenidas se encontraban exentas de nebulosidad, y tenían una resistencia de 100 ohmios entre barras conductoras.-- Las muestras se probaron con corriente a 650 voltios durante cinco minutos, con buen resultado, para determinar la eficacia de la  
 15 cara divisoria o unión entre la película y las barras conductoras.

EJEMPLO III

Se realizaron experimentos adicionales utilizando las soluciones A, B, C y D consignadas en la Ta-  
 20 bla II que sigue:

T A B L A II

	<u>Solución A</u>	<u>Solución B</u>	<u>Solución C</u>	<u>Solución D</u>
Diacetato de estaño-dibutilo	31,25 g			
25 Oxido de estaño dibutilo		100 g	100 g	100 g
NH <sub>4</sub> OH, 58%	20 cm <sup>3</sup>		65 cm <sup>3</sup>	70 cm <sup>3</sup>
NH <sub>4</sub> FHF			34 g	
Etanol (3A)	75 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>
30 Acido acetico glacial			80 cm <sup>3</sup>	50 cm <sup>3</sup>

	Solución A	Solución B	Solución C	Solución D
HF (12,9% en etanol 3A)	80 cm <sup>3</sup>			256 cm <sup>3</sup>
HF (22% en etanol 3A)		80 cm <sup>3</sup>		
5 Acetato amónico		50 g		
pH	5,5-6	5,5-6	6	5,5

En estas soluciones, los porcentajes de estaño en los compuestos orgánicos de estaño era del 34% en peso de diacetato de estaño-dibutilo y 48% en peso de óxido de estaño dibutilo.- Como estas mezclas formaban soluciones, fué posible obtener películas aplicando por aspersión las soluciones con una sola pistola de aspersión.- El óxido de estaño-dibutilo es preferido como manantial de aportación de estaño, debido a la alta concentración que posee de este metal.

Cada lámina de vidrio se sometió a caldeo como en los experimentos anteriores, indicados en los ejemplos citados.- Las películas de un espesor correspondiente al azul de segundo orden (100 milimicras) tenían resistividades de superficie de 60 ohmios/cuadrado. Como la resistividad específica en ohm.cm viene determinada por el espesor de película, la resistencia específica de estas películas era de  $6 \times 10^{-4}$  ohm.cm.- Los ensayos de laboratorio utilizando soluciones A, B, C y D como las enunciadas en la Tabla II anterior, dieron películas transparentes exentas de nebulosidad y que hacían buena conexión con las barras conductoras, como lo pusieron de manifiesto los buenos resultados de los ensayos con corriente, a 650 voltios durante cinco minutos.

264343



EJEMPLO IV

Los compuestos orgánicos de estaño, exentos de halógeno, que acto seguido se indican dieron películas de la resistividad que también se cita a continuación, al caldear la lámina de vidrio a una temperatura superficial de 682°C y aplicarle inmediatamente después por aspersión uno de los compuestos que más adelante se detallan:

	Oxido de estaño-dibutilo	2.000	ohms/cuadrado
10	Acetato de estaño-tributilo	1.000	" "
	Maleato de estaño-dibutilo	2.000	" "
	Di-2-etil hexoato de estaño-dibutilo	15.000	" "

15

EJEMPLO V

Se prepararon 10 soluciones conforme a la Tabla III que se dá más adelante.- Se caldearon 10 paneles durante 4 1/2 minutos en un horno, hasta que la temperatura de la superficie de la lámina de vidrio dió 688°C, y entonces se sacó inmediatamente del horno la lámina caldeada y se roció.- Cada una de las muestras consistía en una lámina cuadrada de 30 x 30 cm, regular, de 6,4 mm de espesor.- Se utilizó una pistola de aspersión Binks modelo 21 para aplicar las soluciones de recubrimiento sobre la lámina de vidrio caldeado, ajustando el caudal de paso de líquido a 10 cm<sup>3</sup> por cada 3 segundos, y el aire de atomización a 2,7 - 3 atmósferas.- El vidrio se movía pasando por delante de la pistola de aspersión en unos 3 segundos.- El espesor de recubrimiento fué de un azul de primer orden, o sea de 100 a 120 milimicras.

30

264343



Estos experimentos demostraron que la presencia de una pequeña cantidad de HCl en la solución formante de película no era perjudicial para la conductividad de la película formada.- Además, las películas estaban relativamente exentas de nebulosidad, y pusieron de manifiesto que era factible utilizar soluciones que contengan HCl, para formar películas altamente conductivas y exentas de nebulosidad.

T A B L A III

		Soluciones orgánicas de estaño									
		Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7	Nº 8	Nº 9	Nº 10
10	Oxido de estaño-dibutilo (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
15	Acetato amónico (g)	0	12	28	33	36	40	45	50	0	40
	Acido acético glacial (g)	55	55	55	45	41	0	0	0	55	0
	20% HF en alcohol 3A (g) 0,83 g/cm <sup>3</sup>	0	12	28	41	51	55	68	80	0	55
20	Alcohol n-propílico (g)	10	10	10	15	50	55	55	55	10	55
	Solución total (g)	163	187	216	221	231	223	237	248	163	223
	% F a estaño	0	3.9	9.4	13.8	17.2	18.5	22.8	26.9	0	18.5
25	% HCl a estaño	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	0	0
30	Resistividad (ohms./cuad.), película de 100-120 mμ	1300	850	400	300	200	65	65	65	1300	65

264343



EJEMPLO VI

Una vez determinada la practicabilidad de incorporar pequeñas cantidades de HCl a los preparados organofluorados formantes de película, se determinó el efecto de la temperatura superficial sobre la resistividad, para un número de muestras de vidrio plano de 30 x 30 centímetros y de 6,4 mm de espesor, que se caldearon hasta que un elemento termosensible aplicado sobre la superficie de la lámina de vidrio indicó que se había alcanzado una temperatura dada.- A unas muestras se les aplicó a pistola el preparado nº 10 de la Tabla III, que no contenía HCl.- A otros se les aplicó del mismo modo el preparado nº 6 de la Tabla III, que contenía un 2% de HCl en peso, basado en Sn.- Otros más fueron tratados del mismo modo con un preparado semejante que contenía un 4% de HCl en peso, basado en Sn.- Salvo por lo que se refiere a las diferencias de temperaturas y de preparados formantes de película, las muestras fueron tratadas por aspersión de la misma manera y utilizando el mismo género de equipo que en el Ejemplo V.- En la Tabla IV se dá para cada muestra ensayada la resistividad superficial, y en dicha Tabla las columnas indican las muestras que se trataron por aspersión con una solución dada, mientras en las filas se señala la temperatura a la cual se caldeó la superficie de la muestra antes del tratamiento de aspersión.

264343



T A B L A IV

Resistividad en función de temperaturas  
de formación de película.

5 Temperatura °C	Resistividad superficial en ohms./cuad. - de película de azul de 2º orden (100-120 mμ) con gasto constante de aproxim. 3,3 cm <sup>3</sup> /seg.		
	Solución Nº 6 (0% HCl; 18%F basado en Sn)	Solución Nº 10 (2% HCl; 18% F basado en Sn)	Solución Nº 11 (4% HCl; 18%F basado en Sn)
	627	500, 500, 550	
10	638	300, 300	130, 135
	648	300, 300, 320	
	663	140, 150, 145	
	676	140, 145, 140	
	688	88, 90, 92	80, 82, 80
15	693	85, 90, 85	
	704	60, 65, 65	
	715	60, 65, 60	65, 70
	743	75, 80	55, 60
	760	75, 80	65, 70

20 Partiendo de los datos anteriores se dibujó  
la fig. 1, que determina que una película de 100 ohms./  
cuad. de óxido de estaño, de un espesor de aproximada-  
mente 100 milimicras puede obtenerse mediante un trata-  
miento que requiere una temperatura inicial de superfi-  
25 cie de 685°C para formar la película a base del prepara-  
do organo-fluoro-estánnico que no contiene HCl, en tan-  
to que sólo hace falta una temperatura superficial de -  
676°C para formar una película equivalente por aspersion  
con un compuesto organo-fluoro-estánnico que contenga -  
30 un 4% de HCl en peso basado en el estaño.- A primera -

264343



vista no parece haber en esto mucha diferencia, pero de  
be recordarse que la viscosidad del vidrio aminora muy  
rápidamente al crecer la temperatura en este margen. -  
Es muy importante obtener un panel comercialmente acep-  
table, exento de deformación por el calor.- Por consi-  
guiente, toda reducción en la temperatura de formación  
de la película incrementa la viscosidad del vidrio y dá  
lugar a un producto de calidad superior.

EJEMPLO VII

Se prepararon las siguientes soluciones, nú-  
meros 12 y 13, como típicas de los preparados inorgáni-  
cos utilizados con anterioridad al presente invento. -  
La composición de estas soluciones se detalla acto se-  
guido en la Tabla V.

T A B L A V

	<u>Solución Nº 12</u>	<u>Solución Nº 13</u>
Agua destilada	1765 cm <sup>3</sup>	1765 cm <sup>3</sup>
Metanol	565 cm <sup>3</sup>	565 cm <sup>3</sup>
Sulfosuccinato de sodio- dioctilo al 10%	230 cm <sup>3</sup>	230 cm <sup>3</sup>
Hidrocloruro de fenil- hidracina	160 g	160 g
Tetracloruro estánnico anhidro	250 cm <sup>3</sup>	250 cm <sup>3</sup>
HF al 48%	32 g	160 g

Una docena de muestras se caldearon y trata-  
ron inmediatamente con las soluciones Nº 6, 10, 12 o 13,  
según las tablas anteriores.- Las placas 1 a 3 se cal-  
dearon y rociaron a pistola con un preparado de cloruro  
de estaño, sin tratamiento alguno preliminar de la su-  
perficie.- Las placas 4 a 8 se trataron previamente su-  
mergiendo la lámina de vidrio en una solución de tetra-

264343



cloruro de silicio, para dar a la superficie de la misma una película de sílice antes del caldeo y la aspersion. Las placas 9 a 12 no se trataron previamente, sino que fueron rociadas a pistola con unos compuestos organo-halo-estánnicos mientras se caldeaban.- Después se midieron las láminas de vidrio para determinar la nebulosidad, utilizando un aparato Hunter de medida de nebulosidad.

El factor de nebulosidad o veladura es la relación entre la luz difundida o diseminada por un material en relación con la luz total transmitida a través del material.- Donde sólo aparece un valor, este valor es el promedio de 4 determinaciones tomadas en distintas áreas de la parte central de cada uno de los lados de la muestra.- Donde aparecen dos lecturas, se trata de determinaciones individuales hechas en cada una de las dos mitades de la muestra.- Los resultados aparecen en la Tabla VI.

T A B L A VI

20	<u>Muestras nº</u>	<u>Solución utilizada</u>	<u>Medidas de nebulosidad</u>	
		<u>Inorgánica - Sin tratamiento previo</u>		
	1	nº 13	1,26%	1,37%
	2	nº 13	2,16%	1,62%
25	3	nº 13	1,53%	1,21%
		<u>Inorgánica - Previamente tratada</u>		
	4	nº 13	0,22%	0,28%
	5	nº 13	0,21%	0,09%
	6	nº 13	0,10%	0,12%
30	7	nº 12	0,29%	
	8	nº 12	0,22%	

264343



<u>Muestras nº</u>	<u>Solución utilizada</u>	<u>Medidas de nebulosidad</u>
--------------------	---------------------------	-------------------------------

Orgánica - Sin tratamiento previo

9	nº 10	0,16%
5 10	nº 10	0,12%
11	nº 6	0,21%
12	nº 6	0,17%

La Tabla precedente demuestra que la nebulosidad se reducía al valor medio de 0,165% sin tratamiento previo utilizando preparados organo-fluoro-estánnicos, en comparación con un promedio de 0,191% resultante del costoso y largo procedimiento de inmersión en tetracloruro de silicio, anterior al presente invento, seguido de aspersión con cloruro de estaño.- Tal perfeccionamiento, aun cuando pequeño, se estima importante.

Para explicar las distinciones de la presente invención sobre las técnicas anteriores, se hace referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

- la figura 1 compara la resistividad de las películas con la temperatura superficial a la cual se caldea la lámina de vidrio inmediatamente antes de la aspersión con diversos preparados.- Los preparados números 6 y 11, conforme a la presente invención, se comparan entre sí y con los preparados números 12 y 13 de la técnica anterior a la misma en esta figura; y

- las figuras 2 y 3 son unas vistas en sección ilustrativas de artículos producidos conforme al presente invento y según las técnicas anteriores al mismo, respectivamente.

El gráfico de la fig. 1 resultó de los expe-

26 4343



rimentos expuestos en la Tabla IV.- Por estos experi-  
mentos, y por los indicados en la Tabla III, se vino a  
determinar que aumentando la concentración de fluor has-  
ta llegar aproximadamente al 18% de fluor, basado en el  
estaño, se aumentaba la conductividad, pero que mayores  
concentraciones de fluor no producían efecto sobre la -  
conductividad de la película.- Ahora bien, el HCl en -  
cantidades hasta del 4% en peso, basadas en el estaño,-  
reducía los valores necesarios de temperatura para obte-  
ner una película de conductividad comercialmente acepta-  
ble, esto es, de unos 100 ohms./cuadrado, por ejemplo.  
La fig. 1 ilustra asimismo que la resistividad de pelí-  
culas obtenidas a base de las soluciones orgánicas núme-  
ros 6 y 11 es superior a la de las producidas a base de  
los preparados números 12 y 13, de cloruro de estaño con  
contenido de fluoruro.- Ahora bien, lo que se ha de pa-  
gar en pérdida de conductividad por la mejora en nebulosidad y en el contacto de película a barra conductora es menor que en el caso de la técnica anterior a este invento, de la cual es típico el preparado N<sup>o</sup> 9 de la Tabla - III, que da una resistividad de 1300 ohms./cuad. a una temperatura de superficie para la cual los preparados - números 6 y 10 dan películas de una resistividad de 65 ohmios/cuadrado.

Una comparación de las figs. 2 y 3 ilustra - de qué modo los artículos producidos conforme al presente invento son superiores a los artículos ya conocidos - cuyas películas provienen de una aspersion con preparados de cloruro de estaño.- El artículo de la fig. 2 resulta de aplicar por aspersion o a pistola un preparado

26 4343



organo-halo-estánnico sobre la superficie de un soporte de vidrio caldeado.- Nótese que la formación de película en las barras conductoras es esencialmente la misma que en el resto de la superficie de la lámina de vidrio.

5 La fig. 3 pone de manifiesto de qué manera se inhibe la formación de película en las proximidades de la barra conductora cuando se utiliza como formante de película un preparado inorgánico de haluro de estaño, e ilustra dos procedimientos utilizados por la técnica anterior -

10 al presente invento, para perfeccionar el contacto de la película con la barra conductora.- En el lado izquierdo, se aplica por debajo de la barra conductora un subrevestimiento que hace un mejor contacto eléctrico con la película, para puentear la altamente resistente

15 cara divisoria que, de no ser así, se formaría entre la película y la barra conductora.- En el lado derecho de la figura, se ilustra la aplicación de una capa metálica de recubrimiento que puentea el hueco entre la película y la barra conductora.- La superficie tratada del artículo de la fig. 3 tiene un preparado distinto del existente en todo el espesor de la lámina de vidrio, esto es, un preparado esencialmente exento de óxido metálico alcalino.- Esta superficie no es necesaria para producir el artículo de la fig, 2.

25 A los fines de ilustrar el presente invento se han dado diversos ejemplos.- Ahora bien, se prevé que puedan emplearse otros varios materiales, como equivalentes de los ilustrados.- Los mejores preparados organo-halo-estánnicos incluyen el óxido de estaño-dibutilo,

30 un 18% de fluor y un 2% de HCl en peso, basado en el es-

264343



taño, en el preparado orgánico de estaño empleado, y tie-  
nen un pH comprendido entre 5,5 y 6.- No obstante, una  
proporción de hasta el 4% de HCl produjo películas acep-  
tables, y toda cantidad de fluor que pueda disolverse -  
servirá, salvando que aquellas concentraciones superio-  
res al 18% de fluor, basado en el estaño, son costosas y  
no producen beneficios adicionales.- Como diluyente se-  
incorpora una cantidad de acetato amónico suficiente pa-  
ra facilitar la solubilidad del fluor.- Se ha descubier-  
to que aumentando la concentración de fluoruro, por adi-  
ción de HF, se inhibe la solubilidad del fluoruro.- A -  
menos de incorporarse bastante tampón para mantener el -  
pH por encima de aproximadamente 4,5 el HF es difícil de  
disolver.- Ahora bien, la conductividad de la película\_  
producida por aspersion disminuye al aumentar el pH del\_  
preparado formante de película.- No debe excederse de -  
un pH máximo de 7, para el preparado formante de pelícu-  
la, porque las soluciones alcalinas provocan una gelifi-  
cación del preparado organo-halo-estánnico.

El punto clave de la presente invención resi-  
de en la incorporación de preparados que contienen haló-  
geno como parte de los preparados organo-halo-estánnicos  
formantes de película, para obtener artículos tales como  
el ilustrado en la fig. 2 en lugar de artículos tales co-  
mo el ilustrado en la fig. 3 y que está hecho a base de\_  
aspersion de preparados de cloruro de estaño que exigen\_  
etapas adicionales de tratamiento previo de la superficie  
y de la cara divisoria de la película y las barras conduc-  
toras, para evitar los defectos característicos del tra-  
tamiento con cloruro de estaño.

Esta solicitud, que corresponde a la presenta-  
da en E.U.A. el 29 de Enero de 1960, bajo el número 5474

264343



se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente -  
Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que -  
se presentan para que sean objeto de ésta Patente de In-  
vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1º.- Un método de producir una película elec-  
troconductora y transparente sobre una superficie de una  
base cerámica, tal como una hoja de vidrio, sin tratar -  
15 previamente la superficie para reducir su contenido en -  
metal alcalino, que comprende calentar la superficie a -  
una temperatura superior a 204º C. y por debajo de la -  
temperatura a la cual la base se funde y aplicar a la -  
superficie calentada una composición que tiene pH entre -  
20 4,5 y 7 que contiene un compuesto orgánico de estaño y -  
un compuesto que contiene halógeno, estando la película -  
producida sustancialmente libre de nebulosidad y siendo -  
capaz de contacto íntimo con una barra colectora.

25 2º.- Un método según el punto 1º, en el cual  
el compuesto que contiene halógeno contiene fluor.

3º.- Un método según el punto 2º, en el cual  
la composición contiene un compuesto de fluor y un com-  
puesto de cloro.

30 4º.- Un método según el punto 3º, en el cual

26 4343



el compuesto de fluor es HF y el compuesto de cloro es  
HCl.

5 5º.- Un método según cualquiera de los puntos 2º a 4º, en el cual el compuesto que contiene fluor es HF.

6º.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la composición tiene un pH entre 5,5 y 6.

10 7º.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el compuesto orgánico de estaño es óxido de dibutil estaño.

15 8º.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual pulverizaciones separadas que comprenden el compuesto halogenado y el compuesto orgánico de estaño respectivamente, son dirigidas hacia la superficie calentada de la hoja de vidrio y entremezcladas antes de que toquen dicha superficie calentada.

20 9º.- Un método para preparar una composición formadora de película, que comprende mezclar un disolvente orgánico, un compuesto orgánico de estaño, un compuesto halogenado que contiene hasta 22% en peso de halógeno referido al peso del estaño de la composición y suficiente tampón para dar como resultado un pH entre 4,5 y 7.

25 10º.- Un método según el punto 9º, en el cual el pH está entre 5,5 y 6.

11º.- Un método según los puntos 9º ó 10º, en el cual el compuesto halogenado contiene hasta 18% en peso de fluor referido al estaño de la composición.

30 12º.- Un método según el punto 11º, en el cual la composición contiene hasta 18% en peso de fluor



26 4 3 4 3

y hasta 4% en peso de un compuesto de cloro, referido al estaño de la composición.

5 139.- Un método según cualquiera de los puntos 9º a 12º, en el cual el compuesto que contiene fluor es HF.

140.- Un método según el punto 13º, en el cual el compuesto de fluor es HF y el compuesto de cloro es HCl.

10 150.- Un método según cualquiera de los puntos 9º a 14º, en el cual el compuesto orgánico de estaño es óxido de dibutil estaño.

160.- Un método según cualquiera de los puntos 9º a 15º, en el cual el tampón es acetato amónico.

15 170.- Un método de producir una película transparente y electroconductora sobre una superficie de una base cerámica, tal como una hoja de vidrio, sin tratar previamente la superficie para reducir su contenido de metal alcalino, que comprende calentar la superficie a una temperatura superior a 204ºC y por debajo de la temperatura a la cual la base se funde y aplicar a la superficie calentada una composición consistente esencialmente en un disolvente orgánico, un compuesto orgánico de estaño, un compuesto halogenado que contiene hasta 22% en peso de halógeno referido al peso del estaño en la composición y  
20  
25 tampón suficiente para dar como resultado un pH entre 4,5 y 7.

30 180.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos electroconductores transparentes, sustancialmente libres de brillo, que comprenden una hoja de vidrio que tiene una superficie cuyo contenido en metal alcalino

264343



es sustancialmente el mismo que la composición del interior del vidrio y un recubrimiento electroconductor -- transparente que consiste esencialmente en óxido de estaño y que tiene una conductividad específica de entre  $6 \times 10^{-4}$  y  $12 \times 10^{-4}$  ohmios/centímetros directamente aplicada a dicha superficie, siendo el factor de nebulosidad de dicho recubrimiento menor de 1%.

192.- UN METODO DE PRODUCIR UNA PELICULA ELECTRO CONDUCTORA TRANSPARENTE SOBRE UNA SUPERFICIE DE UNA BASE CERAMICA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

22 MAY 1961

P.A.

Alberto de Haza  
P.A.