

429261

28 SET. 1974  
P.- 58.273

PHD 73.147  
Spain  
HK/EV

Int. Cl. <del>602B</del>
--------------------------

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. 602B 5/26, H01J 61/40
--------------------------------

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de N. V. PHILIPS'GLOBILAMPENFABRIEKEN

entidad holandesa

establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda

por: "UN METODO DE FABRICACION DE UN FILTRO TRANS  
MISOR DE LA LUZ Y REFLECTANTE DE LA RADIACION  
TERMICA"

(Clase Internacional C09k)

La invención se refiere a un filtro que transmite la luz y refleja la radiación térmica, y comprende un soporte transparente revestido con un óxido de indio impurificado con estaño.

5                   Puede hacerse referencia a un tal filtro como un filtro laminar de plasma, diferenciándose así de un filtro de interferencias o un filtro laminar de absorción, debido a que sus propiedades están basadas en electrones libres capaces de producir oscilaciones de tipo  
10 plasma en cuerpos sólidos. A causa de estas oscilaciones, el material se comporta como un metal con respecto a la radiación electromagnética que tenga una longitud de onda que exceda de aquélla a la que se hace referencia generalmente como la longitud de onda de plasma  $\lambda_p$  del material, en tanto que se comporta como un dieléctrico con  
15 respecto a la radiación de longitud de onda menor que  $\lambda_p$ . En cuanto a la radiación de la primera parte del espectro ( $\lambda > \lambda_p$ ), el material es impermeable y altamente reflectante, mientras que para la radiación de la última  
20 parte del espectro ( $\lambda < \lambda_p$ ) aquél es altamente transparente. En el caso del óxido de indio impurificado con estaño, la absorción de banda normal comienza sólo en el ultravioleta cercano.

25                   La posición espectral de esta transición comparativamente abrupta en las propiedades ópticas del ma

terial, que se conoce como la lámina de plasma, está determinada por la densidad de electrones libres. Para la longitud de onda del plasma existe la relación:

5

$$\lambda_p = AN_e^{-1/2}$$

en la que A es una constante del material, la cual es 4,0 para el óxido de indio, y  $N_e$  es la densidad de electrones libres expresada en  $10^{20}$  por  $\text{cm}^3$ .

10

Un filtro del tipo arriba mencionado se describe en la Memoria Descriptiva de la Patente Alemana 1.260.627; (Memoria Descriptiva de la Patente del Reino Unido 1.140.613). El filtro descrito en dicha Memoria Descriptiva contiene como máximo 5,5 por ciento en átomos de estaño referido al número de átomos de indio y tiene una densidad máxima de electrones libres de  $6,5 \times 10^{20}$  por  $\text{cm}^3$ . Aún cuando dicha Memoria Descriptiva de Patente indica que en orden a obtener una alta reflectividad para la radiación térmica la densidad de electrones libres tiene que ser máxima y exceder de  $10^{20}$  por  $\text{cm}^3$ , indica también que para una impurificación de aproximadamente 2,3 por ciento en átomos de estaño se produce saturación y un máximo de conductividad.

15

20

25 El filtro conocido se obtiene por atomización

de una solución de cloruro de indio y cloruro estánni  
co en acetato de n-butilo sobre una placa de vidrio ca  
liente. La temperatura de la placa de vidrio está com  
prendida entre 400°C y la temperatura de reblandecimien  
to del vidrio.

5  
La Solicitud de Patente Alemana 1.955.434 ex  
puesta a examen público describe el mismo filtro. Des  
pués que la capa de óxido de indio impurificada con es  
taño se ha formado sobre la placa de vidrio caliente,  
10 el filtro ha de enfriarse con rapidez a fin de evitar  
una reducción de la densidad de electrones libres. No  
obstante, tal enfriamiento rápido introduce tensiones  
en el material soporte. De acuerdo con dicha solicitud  
de patente, puede obtenerse un filtro que tiene la mis  
15 ma densidad de electrones libres y por tanto las mismas  
propiedades ópticas pero que no está sometido a tensio  
nes en el material soporte, por calentamiento del fil  
tro durante un tiempo dado a una temperatura comprendi  
da entre 300°C y el punto de reblandecimiento del sopor  
20 te en un gas que contiene de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  por ciento en  
volumen de oxígeno.

Se encontró que la longitud de onda del plag  
ma del filtro conocido excede de 1,6  $\mu$ m.

Es un objeto de la presente invención propor  
25 cionar un filtro que transmite la radiación visible pero

que refleja la radiación térmica más allá de una longitud de onda comparativamente corta.

5 Para este fin, de acuerdo con la invención un filtro del tipo arriba descrito se caracteriza por el hecho de que el óxido de indio contiene más de 7 por ciento en átomos de estaño calculado con respecto al número de átomos de indio, tiene una densidad de electrones libres comprendida entre  $10^{21}$  y  $3 \times 10^{21}$  por  $\text{cm}^3$  y una longitud de onda de plasma menor de  $1,2 \mu\text{m}$ .

10 Un filtro de acuerdo con la invención contiene preferiblemente de 7 a 20 por ciento en átomos de estaño.

Como ejemplos de materiales substrato adecuados, pueden citarse vidrio y cuarzo.

15 Se ha encontrado, adicionalmente, que el soporte del filtro de acuerdo con la invención puede estar exento de tensiones por medio de un calentamiento del filtro a una temperatura comprendida entre  $300^\circ\text{C}$  y el punto de reblandecimiento del soporte en un gas que tenga una presión parcial de oxígeno menor de  $10^{-7}$  atmósferas.

20 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a un método de fabricación de un filtro transmisor de la luz y reflectante de la radiación térmica en el que un soporte transmisor de la luz se revisita de manera conocida con óxido de indio impurificado con estaño y se calienta a una temperatura comprendida

25

entre 300°C y la temperatura de reblandecimiento del soporte en un gas que contiene una cantidad pequeña de oxígeno, en el que con el fin de obtener un filtro de calor que tenga una longitud de onda de plasma menor de 1,2  $\mu\text{m}$  y una densidad de electrones libres comprendida entre  $10^{21}$  y  $3 \times 10^{21}$  por  $\text{cm}^3$ , el soporte, que está revestido con óxido de indio impurificado con estaño en una cantidad mayor de 7 por ciento en átomos calculado con respecto al número de átomos de indio, se calienta en un gas que tiene una presión parcial de oxígeno menor de  $10^{-7}$  atmósferas.

Pueden añadirse al gas  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  ó  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  hasta una presión parcial de 100 torr por componente. El gas contiene preferiblemente  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  ó  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$  a una presión parcial comprendida entre 5 y 50 torr por componente.

En una realización preferida del método de acuerdo con la invención, el soporte revestido se calienta en un gas cuya presión parcial de oxígeno está comprendida entre  $10^{-7}$  atmósferas y la presión de equilibrio del óxido de indio. En este caso, el gas contiene preferiblemente una mezcla de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  ó de  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Una mezcla de partes iguales de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  ó de  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  a 1 atmósfera, por ejemplo, tiene una presión parcial de oxígeno que excede de la presión de equilibrio del óxido de indio en un factor de 10.

En la práctica, sin embargo, el gas puede ser CO, H<sub>2</sub> y CO más H<sub>2</sub> sin adición alguna de CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>O. El procedimiento se interrumpe en el momento en que se alcanza una reducción óptima, o lo que es lo mismo, una densidad máxima de electrones libres.

La temperatura del gas está comprendida preferiblemente entre 380°C y 500°C. La duración del tratamiento puede variar desde unos pocos segundos hasta unos pocos minutos, dependiendo de la velocidad con que se desprenda el oxígeno a la fase de gas. A temperaturas inferiores a 300°C el procedimiento es muy lento, mientras que a 450°C requiere sólo unos pocos minutos.

Si es preciso, puede añadirse un gas inerte, tal como por ejemplo argón o nitrógeno, al gas en el seno del cual se calienta el filtro, siendo la adición tal, por ejemplo, que la mezcla gaseosa se halle a la presión atmosférica.

El espesor de la capa de óxido de indio impurificado con estaño puede variar entre límites amplios. Uno de los factores que determina estos límites es la finalidad para la que ha de utilizarse el filtro. Cuando el espesor es considerable, se absorbe luz visible; cuando el espesor es escaso, el filtro será demasiado permeable para la radiación térmica de longitud de onda larga. Por regla general, el espesor de la capa se seleccionará de

tal modo que el filtro tenga una transmisión del 50% para la longitud de onda del plasma. Así, en el caso de una longitud de onda de plasma  $\lambda_p$  de 1  $\mu\text{m}$ , el espesor de la capa se hace aproximadamente 0,23  $\mu\text{m}$ . Si  $\lambda_p$  excede de 1  $\mu\text{m}$ , se obtienen resultados semejantes si la capa de filtro tiene un espesor de  $0,23 \times \sqrt{\lambda_p}$   $\mu\text{m}$ . Los valores de espesor óptimos están comprendidos entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 0,4  $\mu\text{m}$ , aun cuando -dependiendo del uso del filtro- para algunas aplicaciones el espesor se fija entre 0,3  $\mu\text{m}$  y 0,45  $\mu\text{m}$ , por ejemplo para uso en una lámpara de filamento.

El soporte puede revestirse con una capa de óxido de indio impurificado con estaño de un modo conocido por medios también conocidos. Por ejemplo, una solución de una sal de estaño y una sal de indio puede pulverizarse por medio de aire u oxígeno sobre un sustrato calentado a una temperatura comprendida entre 400°C y el punto de reblandecimiento del material sustrato. Para este fin pueden emplearse sales conocidas de indio y estaño, tales como haluros, en particular  $\text{InCl}_3$  y  $\text{SnCl}_4$ , nitrato, acetilacetonato, sales de ácidos orgánicos, tales como acetato, palmitato, estearato y benzoato, disueltas en disolventes conocidos para tal fin, tales como alcoholes inferiores, por ejemplo butanol, ésteres, por ejemplo acetato de butilo, e hidrocarburos, por ejem

plo tolueno y benceno.

5 El filtro de acuerdo con la invención puede utilizarse para proteger un objeto iluminado por una fuente de luz contra la radiación térmica emitida por dicha fuente. El filtro se puede utilizar también para aumentar la eficiencia de una fuente de iluminación por reflexión de la radiación térmica a la fuente. El filtro es muy adecuado para uso en una lámpara de descarga de vapor de sodio a baja presión. Para este fin se aplica el filtro a la pared interna de la envolvente exterior que sirve como sustrato.

15 A continuación se describirán realizaciones de la invención, por vía de ejemplo, con referencia al dibujo que se adjunta, cuya única figura es un gráfico que representa los espectros de transmitancia y reflectancia de dos capas de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  de espesor igual (0,3  $\mu\text{m}$ ) aplicadas como revestimiento sobre vidrio duro.

20 El filtro 1 se fabricó de manera conocida como se ha descrito en la Memoria Descriptiva de la Patente Alemana 1.260.627 (Memoria Descriptiva de la Patente del Reino Unido 1.140.613). La capa de óxido de indio se impurificó con 3% en átomos de estaño, calculado con respecto a la cantidad de indio. La concentración de vehículos de la carga era  $5,4 \times 10^{20}$  por  $\text{cm}^3$ . El filtro de calor 1 tiene una longitud de onda de plasma de 1,7  $\mu\text{m}$ .

El filtro 2 se fabricó de la manera siguiente.

Ejemplo 1)

5 Se añadieron 4 cm<sup>3</sup> de SnCl<sub>4</sub> a una solución de 100 gramos de InCl<sub>3</sub> en 1 litro de éster n-butílico del ácido acético. La solución se atomizó con oxígeno en una boquilla atomizadora, y el aerosol resultante se pulverizó sobre un substrato de vidrio plano. El soporte de vidrio se había dispuesto sobre una plancha caliente y tenía una temperatura de aproximadamente 500°C.

10 Se hizo pasar el chorro de aerosol sobre el substrato hasta que la capa hubo alcanzado el espesor deseado de, por ejemplo, 0,3 μm, el cual puede detectarse por el color de interferencia. La impurificación incorporada fue de 7,1 por ciento en átomos de Sn/In. El soporte revestido se calentó luego a 450°C en un recipiente en el que se hizo inicialmente el vacío hasta alcanzar una presión inferior a 10<sup>-4</sup> torr, después de lo cual se introdujo CO a una presión de 15 torr. Al cabo de 30 minutos, se hizo de nuevo el vacío en el recipiente, y se enfrió éste.

20 El filtro de calor resultante tiene una capa de óxido de indio con una concentración de vehículos de carga de 1,3 x 10<sup>21</sup> por cm<sup>3</sup>. La longitud de onda de plasma de este filtro de calor es aproximadamente 1,1 μm.

25 Los dos filtros son en gran parte transparentes

en la región visible del espectro, y altamente reflectantes en la región del infrarrojo. En contraposición con el filtro 1, sin embargo, en el filtro 2 de acuerdo con la invención el cambio desde la transparencia a la reflexión comienza a longitudes de onda considerablemente más cortas. Por lo demás, el filtro 2 tiene una reflectividad acusadamente mayor para longitudes de onda largas.

Ejemplo 2)

Se llevó a cabo un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 1), con la diferencia de que se utilizó  $H_2$  para la reducción. El filtro no podía distinguirse del fabricado por el método descrito en el Ejemplo 1).

Ejemplo 3)

Se llevó a cabo un procedimiento como el descrito en el Ejemplo 2), con la diferencia de que se añadió una cantidad mayor de  $SnCl_4$ , a saber,  $8 \text{ cm}^3$ . Comparado con el Ejemplo 1), la concentración de electrones libres se aumentó ligeramente a  $1,4 \times 10^{21}$  por  $\text{cm}^3$ . La longitud de onda de plasma es aproximadamente  $1,07 \mu\text{m}$ .

Ejemplo 4)

Se atomizaron  $20 \text{ cm}^3$  de una solución como la descrita en el Ejemplo 1) sobre la lente de vidrio delantera de una lámpara de filamento reflectante por medio

de una boquilla de atomización y un tubo de guía. La lente de vidrio se dispuso de tal modo que la superficie que en la lámpara acabada se halla frente al filamento esté revestida. La lente de vidrio se calentó a 500°C por medio de un horno radiante dispuesto tras ella. El espesor de la capa se eligió de tal modo que estuviese comprendido dentro del intervalo que va desde 0,3  $\mu$ m a 0,4  $\mu$ m. La lente de vidrio revestida se aisló herméticamente del resto de la lámpara. Después de ello se hizo el vacío en la ampolla de la lámpara hasta alcanzar una presión inferior a  $10^{-5}$  torr, se calentó la lente delantera a una temperatura comprendida entre 450°C y 460°C, teniendo precaución a fin de asegurarse de que la parte reflectante de la lámpara no se calentase a una temperatura más alta que aproximadamente 150°C, después de lo cual se efectuó un barrido en la ampolla con CO a una presión de 15 torr. Al cabo de 5 minutos, se hizo de nuevo el vacío en la ampolla y se enfrió ésta. La lámpara acabada tenía aproximadamente la misma intensidad luminosa (radiación visible) en el intervalo focal que una lámpara sin revestimiento (de 85% a 90%), pero la carga de radiación calorífica total impuesta a un objeto iluminado se redujo al 25% o aún menos.

Los filtros de calor fabricados por el método de acuerdo con la invención pueden utilizarse para los fi

nes siguientes:

5 1. En una lámpara de filamento, la mayor parte de  
cuya radiación es radiación térmica comprendida dentro  
del intervalo de longitudes de onda próximas a  $1,5 \mu\text{m}$ ,  
el filtro de calor puede proteger un objeto iluminado  
contra una proporción mayor de las tres cuartas partes  
de la radiación calorífica. Por contraste, los filtros  
conocidos descritos en la Memoria Descriptiva de Patente  
Alemana 1.260.627 (Memoria Descriptiva de la Patente  
10 del Reino Unido 1.140.613) y en la Solicitud de Patente  
Alemana 1.955.434, expuesta a la inspección pública, pue  
den reducir la radiación calorífica a la que se ve sometido  
el objeto iluminado en menos de una cuarta parte  
únicamente.

15 1.1 El filtro se puede utilizar como un componente  
óptico individual, por ejemplo como un disco plano re-  
vestido de  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  para inserción entre una película  
cinematográfica o una diapositiva y la lámpara de un pro  
20 yector.

1.2 Como se ha mencionado anteriormente en esta memo  
ria, el filtro puede formar parte de una lámpara, por  
ejemplo como revestimiento sobre la lente de vidrio de-  
lantera de una lámpara de reflector.

25

2. El filtro refleja más del 80% de la radiación térmica de una longitud de onda situada más allá de aproximadamente  $1,5 \mu\text{m}$ , y por tanto puede utilizarse como sistema transparente para aislamiento del calor.

5

2.1 El filtro se puede utilizar en un vaso Dewar en lugar del baño plateado, dando como resultado un vaso Dewar transparente.

10

2.2 El filtro hace posible el mejoramiento del aislamiento térmico y por tanto de la eficiencia de una lámpara de descarga de vapor de sodio de baja presión. A una longitud de onda de  $6 \mu\text{m}$ , valor máximo de la radiación térmica del recipiente de descarga, la reflectividad  $R$  del filtro es 91,5%, comparada con 89,5% en un filtro de acuerdo con la Memoria Descriptiva de la Patente Alemana antes mencionada 1.260.627 (Memoria Descriptiva de la Patente del Reino Unido 1.140.613). Así, las pérdidas de calor debidas a la radiación ( $1-R$ ) se reducen al menos en un 20% mediante el empleo del filtro de calor fabricado por el método de acuerdo con la invención.

15

20

#### Ejemplo 5)

Se añadieron  $8 \text{ cm}^3$  de  $\text{SnCl}_4$  a una solución de 100 g de  $\text{InCl}_3$  en 1 litro de acetato de butilo. La solución se atomizó por medio de oxígeno sobre una placa de vidrio de 10 mm por 20 mm calentada a una temperatura de

25

500°C hasta que se hubo formado una capa de 0,3 µm de espesor. La placa de vidrio se puso en un recipiente y se calentó a 450°C durante 30 minutos mientras que se hizo pasar a su través una corriente de gas constituida por partes iguales de CO y CO<sub>2</sub> a una presión total de 1 atmósfera, a un caudal de 1 litro por minuto. La densidad de electrones libres del filtro era 1,4 x 10<sup>21</sup> por cm<sup>3</sup>, y la longitud de onda del plasma era 1,07 µm.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 17 de Agosto de 1973, bajo el N° P 23 41 647.9, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-

tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1<sup>a</sup>.- Un método de fabricación de un filtro transmisor de la luz y reflectante de la radiación térmica, en el que un soporte que transmite la luz se reviste de manera conocida con óxido de indio impurificado con estaño y se calienta en un gas que contiene una pequeña cantidad de oxígeno a una temperatura comprendida entre 300°C y la temperatura de reblandecimiento del soporte, caracterizado por el hecho de que con el fin de obtener un filtro de calor que tenga una longitud de onda de plasma menor de 1,2  $\mu\text{m}$  y una densidad de electrones libres comprendida entre  $10^{21}$  y  $3 \times 10^{21}$  por  $\text{cm}^3$ , el soporte, que está revestido con óxido de indio impurificado con más de 7 por ciento en átomos de estaño, calculado con respecto al número de átomos de indio, se calienta en un gas que tiene una presión parcial de oxígeno menor de  $10^{-7}$  atmósferas.

15 20 2<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que el gas contiene  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  ó  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2$ , teniendo una presión parcial comprendida entre 5 torr y 50 torr por componente.

25 3<sup>a</sup>.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que el gas tiene una presión parcial de oxígeno comprendida entre  $10^{-7}$

atmósferas y la presión de equilibrio del óxido de in-  
dio.

5 4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado por el hecho de que el gas contiene CO y CO<sub>2</sub> ó H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

5ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que el gas tiene una temperatura comprendida entre 380°C y 500°C.

10 6ª.- Un método de fabricación de un filtro transmisor de la luz y reflectante de la radiación térmica.

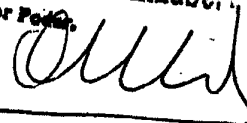
15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUN. 1976

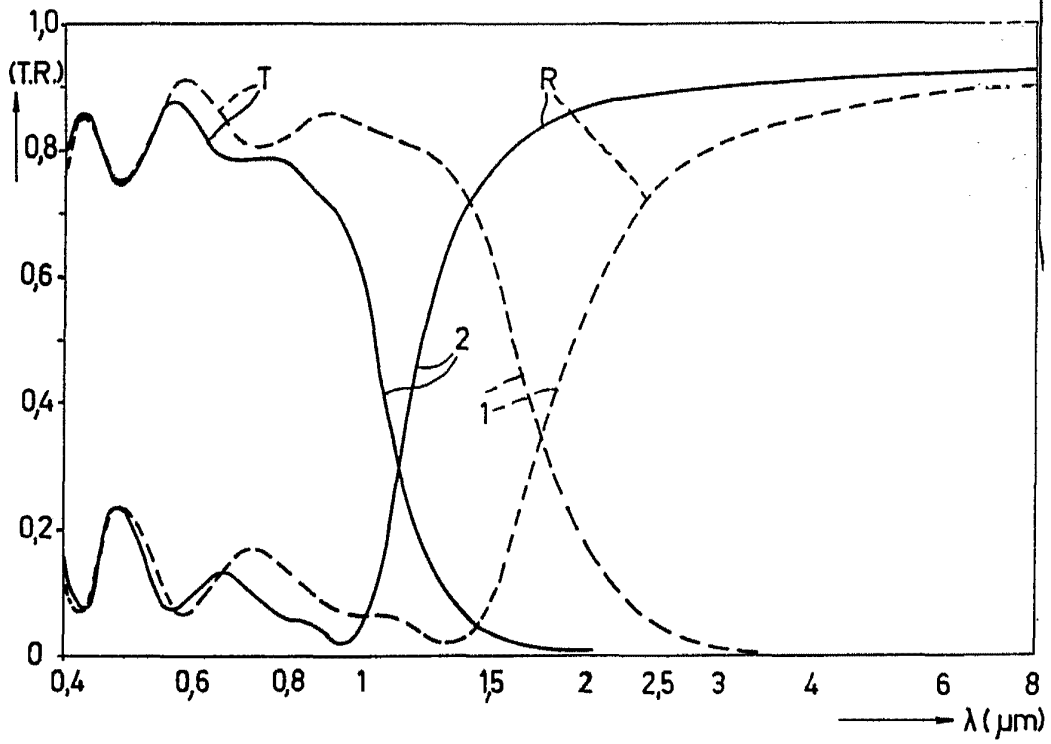
P.A.

20  
Alberto de Elizalde  
Por Poder.





28 SEP. 1974



Alberto de Elzaburu  
For Polar