



2 FEB. 1978

**CONCEDIDA**  
**PATENTE DE INVENCION**

19 ES	11 21	NUMERO <b>157595</b>	13 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION <b>6 abril 1977</b>	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO  15064/76	  13 abril 1976	  Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B05C 1/04, C03C 17/06	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACIÓN DE RECUBRIMIENTOS METÁLICOS O DE COMPUESTO METÁLICO SOBRE UNA CARA DE UN SUBSTRATO DE VIDRIO".

71 SOLICITANTE (S)

BFG GLASSGROUP

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

París (Francia) Rue Caumartin 43

72 INVENTOR (ES)

D. Robert LECLERCQ; D. Philéas CAPOUILLET y D. Albert VAN CAUTER

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

Don Ignacio PONTI GRAU

Esta invención se refiere a un procedimiento para formar recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, haciendo contactar tal cara, mientras está a una temperatura elevada, con un medio gaseoso que o bien consiste en una sustancia o sustancias en fase gaseosa o bien contiene tal sustancia o sustancias en cuya sustancia o sustancias experimentan una reacción o descomposición química para formar tal metal o compuesto metálico sobre dicha cara.

Se utiliza procedimientos de la clase anterior para formar recubrimientos que modifican el color aparente del vidrio y/o que tienen otras propiedades requeridas con respecto a la radiación incidente, por ejemplo una propiedad reflectante infrarroja.

Los procedimientos conocidos no siempre permiten conseguir recubrimientos con propiedades satisfactorias. Se encuentran dificultades al formar recubrimientos de manera suficientemente rápida para mantenerse al ritmo de los programas de producción industrial y/o en la formación de recubrimientos que sean de una calidad satisfactoria, por ejemplo en lo que respecta a su uniformidad de grosor y sus propiedades ópticas.

El objeto de la solicitud de patente es un procedimiento para recubrir que permite obtener importantes ventajas respecto a la fiabilidad con que pueden ser formados recubrimientos de buena calidad y/o a las elevadas tasas de recubrimiento que se pueden conseguir.

El procedimiento de acuerdo con la invención, que

es de la clase citada anteriormente, se caracteriza porque el medio gaseoso es obligado a fluir a lo largo de la cara del substrato que se ha de recubrir, como una capa substancialmente libre de turbulencias a lo largo de un paso que  
5 es definido en parte por la cara del vidrio y que lleva hasta un sistema de conductos de salida por medio del cual el medio residual es arrastrado fuera de tal cara.

Un factor que contribuye a los buenos resultados conseguibles mediante este procedimiento, es el estableci-  
10 miento de una capa fluyente y substancialmente libre de turbulencias del medio gaseoso en contacto con la cara a recubrir. El flujo de medio gaseoso a lo largo del paso de circulación se considera substancialmente libre de turbulencias cuando el mismo está substancialmente exento de corrientes de circulación locales o vértices que dan lugar a  
15 un incremento substancial de la resistencia al flujo. En otras palabras, el flujo es preferiblemente laminar, pero se puede tolerar una ondulación del fluido o pequeñas corrientes parásitas siempre y cuando que el recubrimiento metálico o de compuesto metálico requerido sea formado substancialmente sólo en la capa límite en contacto con la cara del  
20 substrato caliente y no se forme hasta un punto significativo como un precipitado dentro del chorro del fluido.

Los experimentos han señalado que en comparación  
25 con los procedimientos conocidos hasta ahora, el procedimiento de acuerdo con la invención hace posible que sea más fácil formar un recubrimiento, por ejemplo, un recubrimiento de óxido metálico, proporcionando un recubrimiento uni-

forme de la cara del substrato. La superioridad del nuevo procedimiento resulta particularmente evidente cuando se intenta formar rápidamente recubrimientos, por ejemplo, a una tasa de al menos 700 Å de grosor de recubrimiento por segundo. Por tanto la invención promete ser de especial importancia cuando se recubren cintas de vidrio, en el transcurso de su producción en continuo a elevadas velocidades, por ejemplo, velocidades que exceden de 2 metros por minuto y hasta en exceso de 10 metros por minuto tales como las que se consiguen frecuentemente en los procedimientos de flotación.

Los depósitos incidentales sobre la superficie del substrato se evitan más fácilmente si el paso del flujo, dentro del cual se forma el recubrimiento, es poco profundo. Preferiblemente la altura del paso del flujo, medida perpendicularmente respecto a la cara del substrato no excede en punto alguno de 40 mm.

El paso del flujo puede ser de altura uniforme, o bien incrementarse o decrecer en altura a lo largo de la dirección en la que tiene lugar el flujo del gas.

Es ventajoso que la altura del paso decrezca en la dirección del flujo del gas a lo largo del mismo, al menos sobre una porción extrema de su longitud que lleva hasta el sistema de conductos de salida. Mediante la utilización de un paso de flujo que va adquiriendo una forma cónica de aquella manera, es más fácil evitar turbulencias objectionables dentro de la capa fluyente del gas. Preferiblemente el paso del gas es cónico sobre al menos la mayor par-

te de su longitud. Un ángulo de conicidad de  $10^{\circ}$  o menos es usualmente satisfactorio.

Para conseguir los mejores resultados siempre es deseable que el recubrimiento sea formado progresivamente, sobre porciones sucesivamente incrementales de la cara del substrato. La invención puede ser aplicada para recubrir continuamente una cara de una cinta de vidrio continua y en aquel caso es, naturalmente, inevitable que el paso ocupe únicamente una porción de la longitud de la citada cara y el paso y el substrato pueden ser desplazados relativamente conforme continúa el procedimiento. Sin embargo, aún cuando se recubre una hoja, es preferible que el paso del flujo ocupe únicamente una porción incrementada de al menos una dimensión del área de la cara a recubrir, para efectuar un desplazamiento relativo del paso y el substrato, formando así progresivamente el recubrimiento sobre porciones sucesivas de la cara.

Preferiblemente el citado desplazamiento progresivo se produce en un sentido paralelo con la dirección en la que el gas fluye a lo largo del paso del flujo. En este caso todas las porciones recubiertas sucesivamente de la cara están expuestas a las mismas condiciones de recubrimiento integradas en toda la longitud del paso. Sin embargo en algunos casos se pueden obtener buenos resultados efectuando tal desplazamiento relativo en una dirección perpendicular respecto a la citada dirección del flujo del gas a lo largo del substrato. Por ejemplo, para recubrir una lámina, el paso se puede extender a lo largo de una dimen-

sión de la cara y extenderse a través de solo una porción de la otra dimensión de la lámina y la última puede ser desplazada paralelamente con aquella otra dimensión.

Las ventajas de los procedimientos de acuerdo con la invención son particularmente notables cuando se emplea el procedimiento para recubrir la cara superior de una cinta de vidrio que está en movimiento continuo a una velocidad de al menos 2 metros por minuto, paralelo con su eje longitudinal y en la dirección del flujo del gas a través del citado paso. El paso del flujo puede ser muy corto, lo cual es una consideración importante en vista del espacio limitado disponible en muchas instalaciones continuas para la producción y tratamiento de cintas de vidrio. Generalmente es preferible que la longitud del paso (por ejemplo, su dimensión medida en la dirección del flujo del gas a través del mismo )no sea mayor de 2,0 metros. La longitud del paso del gas es sin embargo, preferiblemente en todos los casos, no menor de 10 cm.

La invención se ha hecho principalmente con vistas a la formación de recubrimientos de óxido metálicos sobre substratos de vidrio. Sin embargo, la invención puede ser aplicada para formar recubrimientos de otros compuestos metálicos, tales como para formar un recubrimiento de boro, sulfuro, nitruro, carburo o arseniuro metálico, haciendo reaccionar un correspondiente compuesto metálico u organometálico con un compuesto de boro halogenado,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ , o un compuesto que contenga arsénico, en ausencia de oxígeno. La invención también puede ser aplicada para for-

mar un recubrimiento metálico. Por ejemplo se puede formar un recubrimiento de níquel haciendo descomponer níquel carbonilo bajo la acción de calor proporcionado por el sustrato calentado, en una atmósfera reductora o al menos en ausencia de oxígeno.

Para formar un recubrimiento de óxido metálico, la invención incluye procedimientos en los que un chorro de oxígeno o que contiene oxígeno y un chorro separado de un compuesto metálico vaporizado, con el que reacciona el oxígeno para formar un recubrimiento de óxido metálico en la cara del sustrato, son obligados a fluir continuamente dentro de tal conducto de gas. Una realización particular e importante de la invención, efectuada de tal manera, utiliza un chorro de un compuesto de estaño vaporizado y un chorro o chorros de gas que contiene óxido, para formar un recubrimiento de óxido de estaño.

Sin embargo, se pueden formar otros diversos recubrimientos de óxidos metálicos de aquella manera, por ejemplo, un recubrimiento de dióxido de titanio haciendo reaccionar tetracloruro de titanio con oxígeno. El compuesto metálico vaporizado será diluido usualmente con un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, y el chorro de vapor puede contener ingredientes adicionales para modificar las propiedades del recubrimiento. Por ejemplo, el chorro de vapor puede contener pentacloruro de antimonio para formar dióxido de antimonio junto con el ingrediente de óxido principal del recubrimiento.

En ciertos procedimientos tal como se han mencio-

nado anteriormente, para formar un recubrimiento de óxido metálico, se descarga continuamente un chorro de vapor, que o bien consiste en un compuesto metálico vaporizado o bien lo contiene, dentro del mentado conducto del flujo y se induce un chorro de aire dentro y a lo largo de tal paso.

En algunos casos, el medio gaseoso que entra en el paso de flujo comprende una capa de un compuesto de metal vaporizado y una capa de un gas oxidante que fluye entre dicha capa de compuesto metálico vaporizado y la cara del substrato que se está recubriendo. Cuando se procede de esta forma, el flujo de gas oxidante, es decir, el aire que se encuentra debajo de la capa del compuesto metálico vaporizado, promueve rápidamente la formación del recubrimiento de manera que el mismo se empieza a formar sobre el substrato en el extremo de entrada del conducto o cerca del mismo.

En un procedimiento alternativo, el medio gaseoso que entra en el paso del flujo comprende una capa superior de gas oxidante y una capa de compuesto metálico vaporizado, que fluye por debajo de tal capa superior. El compuesto metálico vaporizado puede entrar en el paso en contacto con la cara del substrato, en cuyo caso la cara superior del gas oxidante tiende a evitar que el chorro de compuesto metálico vaporizado fluya hacia fuera de la cara del substrato. Un sistema de alimentación particularmente ventajoso es aquél en el que un chorro de compuesto de metal vaporizado entra en el paso entre chorros superior e inferior de gas oxidante. El resultado es que el chorro de compuesto de metal vaporizado es apretado hacia fuera desde la superficie

superior del conducto del flujo, evitando o reduciendo por tanto la tendencia a que se produzcan deposiciones del óxido sobre tal cara, mientras que al mismo tiempo se promueve una rápida formación del recubrimiento de óxido metálico  
5 sobre el substrato del vidrio por el chorro inferior de gas oxidante.

Tal como se ha indicado ya, es una ventaja de la invención el que se pueda formar recubrimientos de buena calidad muy rápidamente. Esta ventaja potencial se efectúa en  
10 realizaciones del procedimiento donde la composición del medio gaseoso que fluye a través del paso de flujo y las condiciones de temperatura a las que dicho medio está expuesto, son tales que el recubrimiento se forma sobre el substrato a una razón de al menos 700 Å por segundo. El  
15 procedimiento así efectuado, puede ser aplicado para formar recubrimientos ópticos sobre una cinta de vidrio que se mueve rápidamente, por ejemplo una cinta que avanza a través de la zona del recubrimiento a una velocidad de 2 metros por minuto o más, por ejemplo a más de 10 metros por minuto  
20 conforme se consigue frecuentemente en el procedimiento de flotación.

La invención incluye un procedimiento para recubrir una cinta de vidrio continua que está en movimiento paralelo a su eje longitudinal y en el mismo sentido que el  
25 flujo del gas a lo largo de tal paso de flujo, caracterizado porque el medio gaseoso que fluye a lo largo de paso de flujo se deriva al menos en parte desde un chorro de gas que entra en dicho conducto en un recorrido que forma un

ángulo de  $45^{\circ}$  o menos respecto a tal cara. Tal procedimiento puede ser efectuado, muy convenientemente, en cualquiera de las instalaciones productoras de vidrio plano existentes ya que se puede instalar un conducto o conductos para suministrar el gas, con pocas o ninguna modificación de la distribución de la instalación. El suministro del gas o de un chorro de gas en un ángulo de  $45^{\circ}$  o menos respecto a la cara a recubrir lleva, además, a la formación de un recubrimiento de una estructura relativamente homogénea o uniforme, es decir, una estructura que exhibe una disposición regular de los cristales.

La descarga de gases dentro del paso de flujo en un ángulo agudo respecto de la cinta también es favorable para incrementar el flujo no turbulento requerido del medio gaseoso a lo largo del paso. Si un procedimiento de acuerdo con la invención es efectuado de manera que el medio gaseoso que fluye a lo largo de tal paso proceda de dos o más chorros de gas descargados separadamente dentro de dicho conducto uno encima del otro, se puede conseguir un flujo satisfactoriamente controlado del medio a lo largo del paso aún cuando uno o más, pero no todos estos chorros de alimentación descarguen en un ángulo de menos de  $45^{\circ}$  respecto a la cinta, pero para los mejores resultados es preferible que el ángulo medio de tales chorros de descarga con respecto a la cinta sea menor de  $45^{\circ}$ . En ciertas realizaciones de la invención, el medio gaseoso que fluye a lo largo del conducto procede de chorros alimentados de gases de diferentes composiciones que entran en el paso según recorridos

que forman un ángulo de 20-35° entre sí.

La descarga de los chorros de gas dentro del paso de flujo con una inclinación respecto al substrato, tal como se ha descrito anteriormente, es una característica que puede ser adoptada ventajosamente cuando se recubre una lámina de vidrio individual o una parte de la misma. Sin embargo, dependiendo de las circunstancias en una instalación industrial determinada, no se producirán usualmente tales restricciones en la elección de posiciones para los conductos de alimentación de gas tal como se producen en aparatos formadores de vidrio plano. Cuando se recubre una lámina individual, se puede descargar uno o más chorros dentro del paso paralelamente a la lámina, si se requiere.

Preferiblemente el sistema de conductos de salida es en forma de una chimenea que se extiende hacia arriba desde la cara del substrato que se está recubriendo. La forma en la que tiene lugar la circulación a lo largo del paso del flujo es afectada por las fuerzas de aspiración que existen en la salida de tal paso. Se ha comprobado que el empleo de una chimenea que se extiende hacia arriba desde la cara resulta muy beneficioso para la calidad del recubrimiento. Sin embargo, son posibles otras disposiciones del sistema de conductos de salida. Por ejemplo, el sistema de conductos puede estar dispuesto de forma que los gases que llegan al extremo de salida del paso de flujo sean arrastrados lateralmente a través de uno o más conductos transversales. Esto es posible particularmente si la porción extrema de entrada del conducto se subdivide en una serie de

pasos colaterales tal como se ha mencionado anteriormente.

Ventajosamente, se utiliza un sistema de conductos de salida que comprende una pluralidad de pasos separados, distribuidos en relación substancialmente colateral a través de toda la anchura del recorrido del flujo de gas a través del paso. La salida del gas por diferentes conductos a través de diferentes grupos de conductos puede ser controlada independientemente, por ejemplo, por medio de extractores controlables independientemente, para conseguir un perfil de caudal volumétrico requerido a través de la anchura del paso del flujo.

Se otorga particular importancia al comportamiento de un procedimiento de acuerdo con la invención para recubrir una cinta de vidrio progresivamente desde un depósito de flotación, y en aquel campo de aplicación, se otorga preferencia a los procedimientos en los que el paso de flujo está situado curso abajo del extremo de salida del depósito de flotación y en una zona donde el vidrio tiene una temperatura comprendida en la gama de  $100^{\circ}$  a  $650^{\circ}\text{C}$ .

Seguidamente se describirán diversos aparatos utilizables en el procedimiento de acuerdo con la invención, únicamente a título de ejemplo. En estos ejemplos se hace referencia a las formas de los aparatos de acuerdo con la invención los cuales son mostrados a título de ejemplo en los dibujos esquemáticos anexos. En estos dibujos las figuras 1 y 2 son alzados laterales en sección transversal y una vista en planta en sección transversal, respectivamente, de un aparato recubridor, siendo la figura 2 una sección

transversal en la línea II-II de la figura 1; la figura 3 es un alzado lateral en sección transversal de un segundo aparato recubridos, y la figura 4 es una vista en planta en sección transversal de un tercer aparato recubridor.

5 EJEMPLO 1

El aparato recubridor tal como se representa en las figuras 1 y 2 fue utilizado para recubrir una cinta de vidrio -1- que se desplazaba en la dirección indicada por la flecha -2- desde un depósito de flotación (no mostrado),  
10 en el que se ha formado la cinta de vidrio mediante un procedimiento de flotación en un baño de estaño fundido. La cinta de vidrio tenía una velocidad de 15 metros por minuto y estaba sostenida en la estación de recubrimiento mediante rodillos -3-.

15 La estación de recubrimiento está colocada en un compartimiento -4- de una galería horizontal que tiene un techo refractario -5-, y una pared de suelo refractaria -6- y paredes laterales refractarias -7- y -8-, estando formados los extremos del compartimiento por pantallas refractarias desplazables -9- y -10-. El aparato recubridor puede  
20 estar dispuesto dentro de una parte de la galería en la que la cinta de vidrio es recocida, o en una posición entre el depósito de flotación y la galería de recocido.

El aparato recubridor comprende un recipiente -11-  
25 que contiene una mezcla de gas y tiene un canal de alimentación -12- que se extiende substancialmente a través de toda la anchura de la cinta de vidrio. El canal de alimentación -12- entra dentro del extremo de entrada de un paso de flujo

de poca profundidad -13-, definido en parte por una cubierta -14- y en parte por la cara superior de la cinta de vidrio. La parte superior de la cubierta está ligeramente inclinada hacia abajo en la dirección de flujo de gas de manera que el paso de flujo del gas -13- decrece ligeramente en altura hacia su extremo de salida. La longitud del paso -13- es de 50 cm y su altura varía desde 25 mm en su extremo de entrada hasta 10 mm en su extremo de salida del gas. En tal extremo de salida la cubierta está conectada a una chimenea -15-. La pared frontal -16- de la chimenea es vertical pero la porción inferior -17- de su pared posterior está inclinada hacia arriba y hacia atrás en relación con tal pared frontal.

La chimenea -15- está subdividida internamente por tabiques tales como en -18- en una pluralidad de pasos de salida distribuidos en relación substancialmente colateral a través de toda la anchura del recorrido de salida del gas.

Se generó una mezcla de vapor que contenía  $\text{SnCl}_4$  y  $\text{SbCl}_5$  desde una fase líquida que contenía tales ingredientes en una proporción en volumen de 100:1 y esta mezcla de vapor, arrastrada en un chorro de nitrógeno, fue suministrada desde el recipiente -7- a través del canal de alimentación -12-.

La temperatura de la cinta de vidrio en la zona debajo del extremo de entrada del conducto del flujo -13- era del orden de  $585^\circ\text{C}$ .

La razón de suministro de la mezcla de vapor den-

tro del paso de flujo -15- y las fuerzas de aspiración a través de la chimenea -15- fueron reguladas para establecer así, a lo largo de tal paso, un flujo de vapor mezclado con aire, substancialmente libre de turbulencias, inducido dentro del conducto por la descarga del chorro de vapor, tal como se sugiere por las flechas debajo del canal de alimentación -12-. Además dicha regulación fue tal, que se formó un recubrimiento compuesto esencialmente de  $\text{SnO}_2$  junto con una pequeña cantidad de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  en función de agente dopante, y que tenía un grosor de  $2.500 \text{ \AA}$  sobre la cinta del vidrio en desplazamiento. La regulación de las fuerzas de aspiración puede conseguirse, utilizando, por ejemplo, un ventilador regulable en la chimenea -15-.

El recubrimiento sobre el vidrio tenía un tinte verde visto mediante luz reflejada. El vidrio recubierto tenía una elevada transparencia a la luz visible pero reflejaba una significativa proporción de radiación incidente en la lejana región espectral infrarroja.

La emisividad del recubrimiento fue de 0,4; siendo inexistente su transmisión luminosa difusa.

El examen del recubrimiento mostró que el mismo tenía una estructura homogénea y un grosor y propiedades ópticas uniformes.

Un método de recubrimiento tal como el descrito anteriormente puede ser efectuado de la misma forma para recubrir una cinta continua de lámina de vidrio que se desplaza desde la cámara de estirado de una máquina de estirado del tipo Libbey-Owens. Por ejemplo, el compartimento

-4- puede igualmente considerarse como situado dentro de la galería del horno de recocido adyacente a dicha máquina de estirado.

#### EJEMPLO 2

5                    Se efectuó un procedimiento de recubrimiento de la misma forma que en el ejemplo 1, pero la mezcla de vapor que forma la composición de recubrimiento se derivó de una solución de acetato estánico y una pequeña porción de  $SbCl_3$  en ácido acético glacial, siendo agregado el  $SbCl_3$  como agente dopante.

10                    La mezcla de vapor a partir de esta solución fue arrastrada en contacto con la cinta de vidrio en un chorro de nitrógeno, del cual se habían eliminado todos los restos de oxígeno. La cinta de vidrio tenía una temperatura del orden de  $585^{\circ}C$  en el lugar del contacto inicial con la mezcla de vapor. La velocidad de la cinta de vidrio era de 6 metros por minuto.

20                    Se formó un recubrimiento de  $SnO_2$  junto con una pequeña cantidad de óxido de antimonio y que tenía un grosor de  $4000 \text{ \AA}$  sobre la cinta de vidrio. La razón de suministro de los vapores a lo largo del canal de alimentación -12- y las fuerzas de arrastre a través de la chimenea -15- fueron reguladas de manera que los vapores fueron mantenidos en un flujo substancialmente libre de turbulencias a lo largo del paso de flujo -13- y los óxidos de recubrimiento fueron formados substancial y únicamente en la capa límite del vapor en contacto con la cinta de vidrio caliente.

El recubrimiento tenía un tinte verdoso, visto me-

diante luz reflejada. El recubrimiento tenía una elevada  
transparencia a la luz en la zona de la longitud de onda más  
larga del espectro visible y reflejaba una proporción sig-  
nificante de radiación incidente en la lejana banda de lon-  
5 gitud de onda infrarroja.

La emisividad de la capa fue de 0,3. La transmi-  
sión de luz difusa del recubrimiento fue prácticamente ine-  
xistente.

El grosor de la capa y sus propiedades ópticas  
10 resultaron ser verdaderamente uniformes y su estructura fue  
homogénea sobre toda el área del recubrimiento.

En otros procedimientos de acuerdo con la inven-  
ción, se formaron recubrimientos de buena calidad siguiendo  
un procedimiento tal como el que se acaba de describir pero  
15 utilizando como materia prima de alimentación, vapores de  
 $ZrCl_4$  arrastrados en un chorro de aire seco. Se formó una  
capa de  $ZrO_2$  que tenía un tinte gris visto mediante luz re-  
flejada y mediante luz transmitida.

### EJEMPLO 3

20 Utilizando un aparato de recubrimiento tal como  
el representado en las figuras 1 y 2 y descrito en el ejem-  
plo 1 se suministró vapores de isopropilato titanio  
 $Ti(OC_3H_7)_4$  arrastrados en una corriente de nitrógeno, a tra-  
vés de un túnel de alimentación -12-, para ponerlos en con-  
25 tacto con una cinta de vidrio donde su temperatura era del  
orden de  $605^{\circ}C$ . La velocidad de la cinta era de 7 metros  
por minuto.

La razón de suministro de la mezcla de vapor y la

aspiración de los gases desde el paso de flujo -13- dentro de la chimenea -8- fueron regulados para establecer un flujo de vapor substancialmente no turbulento a lo largo del conducto -13-, de manera que se formó una capa de recubrimiento de  $TiO_2$  que tenía un grosor de 550 Å sobre la cinta de vidrio.

El recubrimiento resultó blanco mediante luz reflejada. El índice de refracción del recubrimiento fue de 2,49. La transmisión de luz difusa del vidrio recubierto fue prácticamente inexistente.

El examen del recubrimiento mostró que su grosor, estructura y propiedades ópticas era substancialmente uniformes.

#### EJEMPLO 4

Se empleó un aparato recubridor tal como el representado en la figura 3 para recubrir una cinta de vidrio -19-, durante su transporte sobre rodillos -20- a través de un compartimiento -21- de una galería que tenía un techo y paredes de suelo refractarias -22- y -23-. El compartimiento -21- tenía paredes extremas formadas por pantallas refractarias desplazables -24- y -25-. El aparato de recubrimiento comprendía una cubierta -26- que definía con la cara superior de la cinta de vidrio que se movía longitudinalmente, un paso para el flujo de gas, de poca profundidad y que tenía una longitud de 40 cm y una altura uniforme de 15 cm, en cual se extiende sobre substancialmente toda la anchura de la cinta de vidrio. Los canales gemelos de alimentación -27- y -28- iban desde reservas de gas -29- y -30-, respec-

tivamente, dentro del extremo de salida del conducto de flujo horizontal debajo de la cubierta -26-. El canal de alimentación -27- estaba inclinado en un ángulo de  $30^{\circ}$  respecto a la cinta de vidrio mientras que el ángulo de inclinación del canal de alimentación -28- estaba a  $50^{\circ}$ . En su extremo de salida el conducto de flujo horizontal está subdividido mediante álabes, tales como en -31- en una pluralidad de porciones de salida colaterales que conducen al interior del sistema de conductos de salida -32-. Este sistema comprende dos tubos de salida horizontales dispuestos en ángulo recto respecto del eje longitudinal de la cubierta -26- y salen en direcciones opuestas del mismo. Cada uno de tales tubos estaba provisto con un ventilador extractor (no representado).

15                    Se transportó una cinta de vidrio a través de la estación de recubrimiento a una velocidad de 17 metros por minuto. La temperatura del vidrio en la estación de recubrimiento era de  $580^{\circ}\text{C}$ . se introdujo vapores de acetilacetato de hierro, arrastrados en una corriente de nitrógeno seco, a través del canal de alimentación -27-. Se suministró una corriente de oxígeno a lo largo del canal de alimentación -28-. La tasa de suministro del vidrio a través de los canales de alimentación -27- y -28- y las fuerzas de aspiración por medio del sistema de salida fueron reguladas de tal manera que la mezcla de los gases que derivaban desde los canales de alimentación -27- y -28- fueron mantenidos en un flujo substancialmente libre de turbulencias a lo largo del paso del flujo por debajo de la cubierta -26- y se

formó un recubrimiento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que tenía un grosor del orden de 500 Å sobre la cinta de vidrio. El recubrimiento apareció amarillo ambar mediante luz transmitida. El examen del recubrimiento mostró que su estructura era homogénea y que el mismo tenía un grosor y propiedades ópticas homogéneas.

Mediante una elección apropiada de los materiales de partida se puede formar un recubrimiento de óxido de cobalto de forma similar. Mediante el empleo de una mezcla adecuada de vapores, se pueden formar recubrimientos que tienen coloraciones diferentes y comprenden una mezcla de óxidos, por ejemplo una mezcla de óxidos de entre el grupo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

En el anterior método de recubrimiento la galería en la que está situado el compartimiento -21- es una galería de recocido conectada a un tanque de flotación. Este método también puede ser realizado para revestir una cinta de vidrio de flotación antes de su entrada en la galería de recocido. También puede ser llevado a cabo para recubrir una cinta de vidrio de algún otro origen, por ejemplo, una cinta formada en una máquina estiradora Libbey-Owens.

Los aparatos de recubrimiento tal como el descrito con referencia a la figura 3 pueden ser empleados de una forma similar para recubrir láminas individuales de vidrio durante su transporte a través de una estación de recubrimiento.

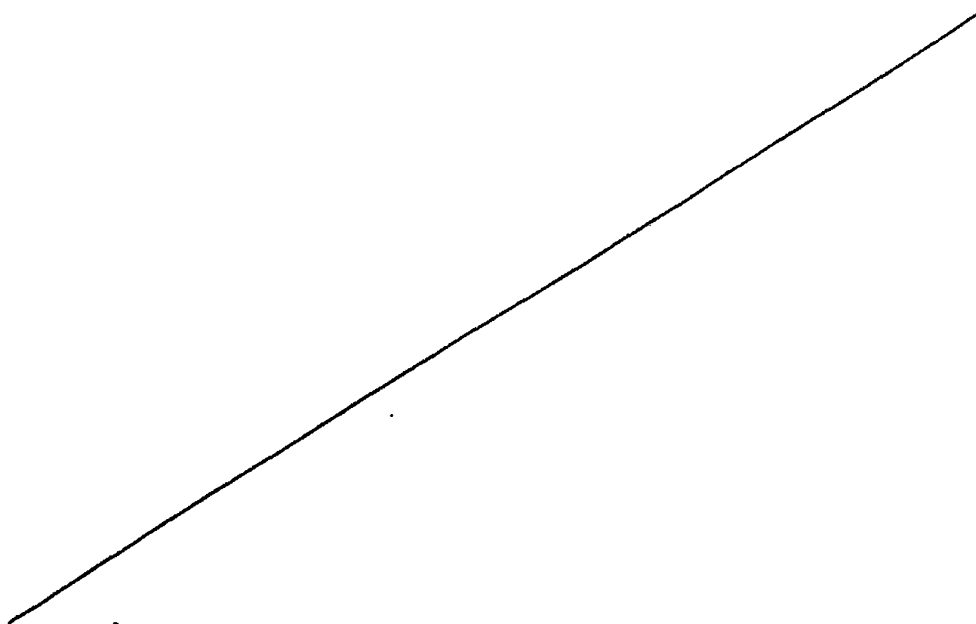
#### EJEMPLO 5

Por medio de un aparato tal como el utilizado y

mostrado en la figura 3, se formaron recubrimientos de diversas composiciones, de grosor y propiedades ópticas uniformes, y que tenían una estructura homogénea, sobre cintas de vidrio en el transcurso de su fabricación.

5                    La tabla que sigue proporciona los reactivos empleados para formar tales recubrimientos, también la temperatura del vidrio en el contacto del mismo con los reactivos la composición del recubrimiento formado y ciertas propiedades del mismo.

10                   En cada caso se utilizó nitrógeno seco como un portador inerte para los reactivos, y el recubrimiento fue efectuado en un ambiente libre de oxígeno. El vidrio recubierto fue mantenido fuera de contacto con el aire hasta que su temperatura fue lo suficientemente baja para evitar el  
15 riesgo de una modificación química del recubrimiento.



T A B L A

1er reacti- vo alimen- tado a tra- vés del conducto 27	2º reacti- vo alimen- tado a través del conducto 28	Tempera- tura del vidrio °C	Composición del recu- brimiento formado	Propiedades del recu- brimiento
$Pb(C_2H_5)_4$	$H_2S$	200	PbS	Gris en re- flexión, a- marillo-ma- rrón en transmisión, para un gro- sor de 500 Å
$SiH_4$	$NH_3$	600	$Si_3N_4$	Muy estable químicamen- te, índice de refrac- ción cerca- no del vi- drio; por tanto casi invisible.
$Cr(CO)_6$	$CH_4$	150	$Cr_3C_2$	Duro, resis- tente al á- cido; reflec- tante de luz gris, neutro en la trans- misión
$Ga(CH_3)_3$	$(CH_3)_2AsCN$	250	GaAs	semiconduc- tor

Las láminas de vidrio pueden ser recubiertas ba-  
jo las mismas condiciones.

EJEMPLO 6

Se recubrió una cinta de vidrio utilizando un aparato tal como el representado en la figura 3. Al llegar a la estación de recubrimiento la cinta de vidrio tenía una temperatura de 600°C. La cinta estaba expuesta en la zona de recubrimiento a una atmósfera libre de oxígeno y enriquecida en hidrógeno.

Se alimentaron vapores de cloruro de vanadio ( $VCl_4$ ) arrastrados en un chorro de hidrógeno al vidrio a lo largo del canal de alimentación -27-. Se alimentaron vapores de bromuro bórico ( $BBr_3$ ) arrastrados en un chorro de hidrógeno a través del canal de alimentación -28-.

En una zona de recubrimiento dentro de la cubierta -26- se formó un recubrimiento de boruro de vanadio ( $VB_2$ ) sobre la cinta de vidrio. El recubrimiento tenía una apariencia gris. Las sucesivas porciones recubiertas de la cinta no fueron puestas en contacto con el aire hasta que su temperatura había descendido suficientemente para evitar el riesgo de una modificación química del recubrimiento.

Se pueden formar recubrimientos de sílice metálico de forma similar mediante la exposición del vidrio, mientras el mismo está a una temperatura de 500°C a vapores de hidruro de silicio ( $SiH_4$ ). En tal procedimiento es esencial proteger el recubrimiento de la oxidación.

Las láminas individuales de vidrio pueden ser recubiertas bajo las mismas condiciones.

EJEMPLO 7

Se recubrieron láminas de vidrio en un aparato

tal como el mostrado en la figura 4, las láminas de vidrio, una de las cuales es mostrada y designada con la referencia -33-, estaban colocadas sobre un transportador -34- y transportadas por el mismo a través de una estación de recubrimiento. Las láminas de vidrio, al llegar a tal estación tenían una temperatura de aproximadamente 200°C.

En esta estación de recubrimiento, hay un compartimiento (no mostrado) a través del cual pasa el transportador -34-, y dentro de este compartimiento hay un paso de flujo de gas -35- a través del cual un chorro de gas que contiene el precursor del material de recubrimiento es obligado a fluir en contacto con el vidrio, en una dirección transversal respecto a la dirección de movimiento de las láminas de vidrio. Un canal de alimentación -36- conduce horizontalmente a tal paso de flujo desde un horno de entrada -37-. Los gases en exceso que salen del conducto -35- escapan a través de un sistema de salida -38- cuyo extremo de salida está dividido internamente mediante particiones -39- en una pluralidad de recorridos de flujo colaterales.

La longitud del paso de flujo -35- (es decir, su dimensión perpendicular respecto a la dirección de movimiento de las láminas de vidrio) es de 1 m y su altura es de 20 mm.

El compartimiento anterior en la estación de recubrimiento estaba mantenido lleno de nitrógeno, con la exclusión de oxígeno, ligeramente por encima de la presión atmosférica con el fin de evitar que se introdujese aire dentro de la zona de recubrimiento. Se suministra con va-

pores de níquel carbonilo, arrastrados en un chorro de ní-  
trógeno, a través del canal de alimentación -36-. La tasa  
de suministro de esta materia prima de alimentación y la  
proporción de extracción de los gases sobrantes a través  
5 del sistema de salida -38- fueron tales como para estable-  
cer un flujo substancialmente libre de turbulencias a lo  
largo del paso -35- y asegurar que se formase un recubri-  
miento en la superficie de las láminas de vidrio, cuyo re-  
cubrimiento se formó substancial y exclusivamente por la  
10 descomposición de la substancia orgánica en la capa límite  
del vapor en contacto con las láminas de vidrio calientes.  
El resultado fue que se formó un recubrimiento de níquel de  
100 Å de grosor sobre cada lámina de vidrio. Los recubri-  
mientos resultaron grises a la luz transmitida y la luz re-  
15 flejada. Cada recubrimiento era de grosor uniforme y tenía  
una estructura y propiedades ópticas uniformes. Los recu-  
brimientos transmitieron uniformemente luz sobre una amplia  
banda de longitudes de onda visibles. Los recubrimientos  
mostraron una mínima transmisión de luz difusa.

20 Mediante el control de la atmósfera a la que fue-  
ron expuestos los recubrimientos formados en la estación  
de recubrimiento, y mediante el mantenimiento de las láminas  
de vidrio al salir de la estación de recubrimiento a una  
temperatura suficientemente baja, se evitó la modificación  
25 de los recubrimientos al contacto con el aire.

## R E I V I N D I C A C I O N E S

1. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, haciendo contactar tal cara, mientras la misma está a una temperatura elevada, con un medio gaseoso que o bien consiste en una sustancia o sustancias en fase gaseosa o bien contienen la misma o mismas, cuyo substrato o substratos experimentan una reacción o descomposición química para formar tal metal o compuesto metálico sobre dicha cara, caracterizado porque el citado medio gaseoso es obligado a fluir a lo largo de la cara del substrato como una capa substancialmente libre de turbulencia a lo largo de un paso de flujo que es definido, en parte, por la cara del vidrio y que conduce a un sistema de conductos de salida por medio del cual el medio residual es arrastrado fuera de tal cara.

2. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según la reivindicación 1, caracterizado porque la altura del paso de flujo, medida perpendicularmente respecto a la cara del substrato, no excede en ningún punto de 40 mm.

3. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el paso de flujo adquiere una forma cónica en la dirección del flujo de gas a través del mismo,

al menos sobre una porción extrema de su longitud que lleva hasta el sistema de conductos de salida.

4. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el paso de flujo ocupa únicamente una porción incremental de al menos una dimensión del área a recubrir y dichos paso y substrato son desplazados relativamente de forma que el recubrimiento se forma progresivamente, sobre porciones sucesivas a lo largo de dicha cara.

5. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según la reivindicación 4, caracterizado porque el desplazamiento relativo se produce en una dirección paralela a la dirección en la que el gas fluye a lo largo del paso de gas.

6. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según la reivindicación 5, caracterizado porque la cara del substrato es la cara superior de una cinta de vidrio que está en movimiento continuo a una velocidad de al menos 2 metros por minuto, paralelamente a su eje longitudinal y en la dirección del flujo del gas.

7. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según la reivindicación 6, caracterizado porque la longitud del paso de flujo (por ejemplo,

su dimensión medida en la dirección del flujo del gas a lo largo del mismo) no es mayor de 2 metros.

5 8. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según la reivindicación 7, caracterizado porque la longitud del paso de flujo (por ejemplo, su dimensión medida en la dirección del flujo del gas a lo largo del mismo) no es menor de 10 cm.

10 9. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se alimenta un chorro de oxígeno o un gas que contiene oxígeno y un chorro separado de un compuesto de metal vaporizado con el que  
15 reacciona el oxígeno para formar un recubrimiento de óxido metálico, continuamente dentro del paso de flujo.

20 10. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según la reivindicación 9, caracterizado porque el medio gaseoso contiene un compuesto de estaño vaporizado y se forma un recubrimiento de óxido de estaño sobre la cara del substrato.

25 11. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado porque se descarga un medio gaseoso, que o bien consiste en un compuesto metálico vaporizado o bien contiene tal compuesto, continuamente dentro del paso de

flujo e induce un flujo de aire dentro y a lo largo de tal paso.

12. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque el medio gaseoso que entra en el paso de flujo comprende una capa de compuesto metálico vaporizado y una capa de gas que contiene oxígeno, que es introducida entre dicha capa de compuesto metálico vaporizado y la cara del substrato.

13. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque el medio gaseoso que entra en el paso de flujo comprende una capa superior de gas que contiene oxígeno y una capa de compuesto metálico vaporizado que fluye por debajo de tal capa superior.

14. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición del medio gaseoso y las condiciones de temperatura a las que el mismo está expuesto son tales que el recubrimiento se forma encima de la cara a una razón de al menos 700 Å por segundo.

15. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, aplicado para recubrir una cinta de vi-

drio continua que está en movimiento paralelo a su eje longitudinal y en el mismo sentido que el flujo de gas a lo largo del paso de gas, caracterizado porque el medio gaseoso que fluye a lo largo del paso de flujo procede al menos en parte de un chorro de gas que entra en el paso en un recorrido que está a  $45^{\circ}$  o menos respecto a dicha cara.

16. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según la reivindicación 15, caracterizado porque el medio gaseoso que fluye a lo largo del paso de flujo procede de dos o más chorros alimentados con gas que entran en dicho paso en recorridos cuyo ángulo promedio respecto a la cara del substrato es de  $45^{\circ}$  o menos.

17. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según las reivindicaciones 15 o 16, caracterizado porque el medio gaseoso que fluye a lo largo del paso de flujo procede de chorros alimentados con gases de diferentes composiciones, que entran en dicho paso desde recorridos que forman un ángulo de  $20-35^{\circ}$  entre sí.

18. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sistema de conducciones de salida es en forma de una chimenea que se extiende hacia arriba desde la cara del substrato.

19. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de

un substrato de vidrio, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sistema de conductos de salida comprende una pluralidad de pasos separados, distribuidos en relación colateral substancialmente a través de toda la anchura del recorrido de flujo de gas a través del paso del gas.

20. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según la reivindicación 19, caracterizado porque la salida del gas a través de diversos sistemas de conductos de salida es controlada separadamente.

21. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el substrato es una cinta de vidrio formada mediante el procedimiento de flotación, y el paso del gas está situado curso abajo del extremo de salida del depósito y en una zona donde el vidrio tiene una temperatura comprendida en la gama de 100° hasta 650°C.

22. Procedimiento para la formación de recubrimientos metálicos o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio.

Todo ello según queda descrito en la presente memoria y resumido en las reivindicaciones contenidas al final de la misma, establecidas de acuerdo con el artículo 100 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y que

comprenden en conjunto treinta y dos hojas foliadas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Barcelona, 6 de abril de 1977

BFG GLASSGROUP

p.a.

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed text 'p.a.' and extending across the width of the text.

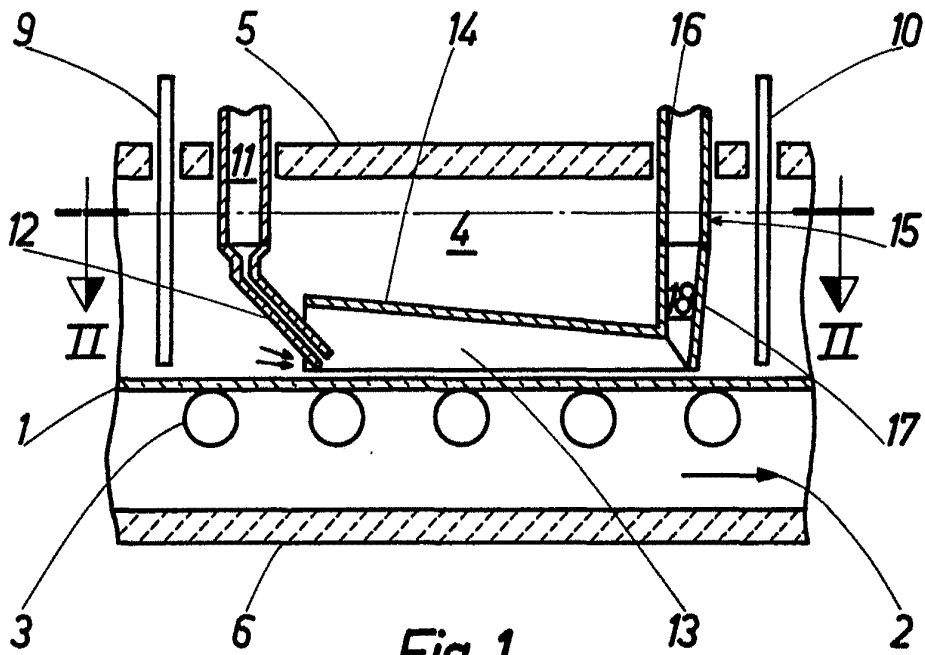


Fig. 1.

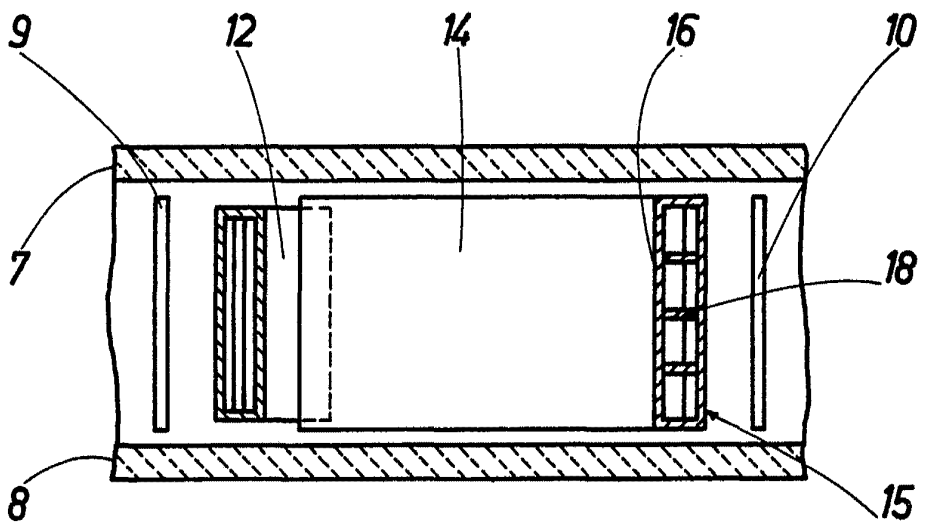


Fig. 2.

Barcelona, 6 de abril de 1977  
P. a.

27696/2

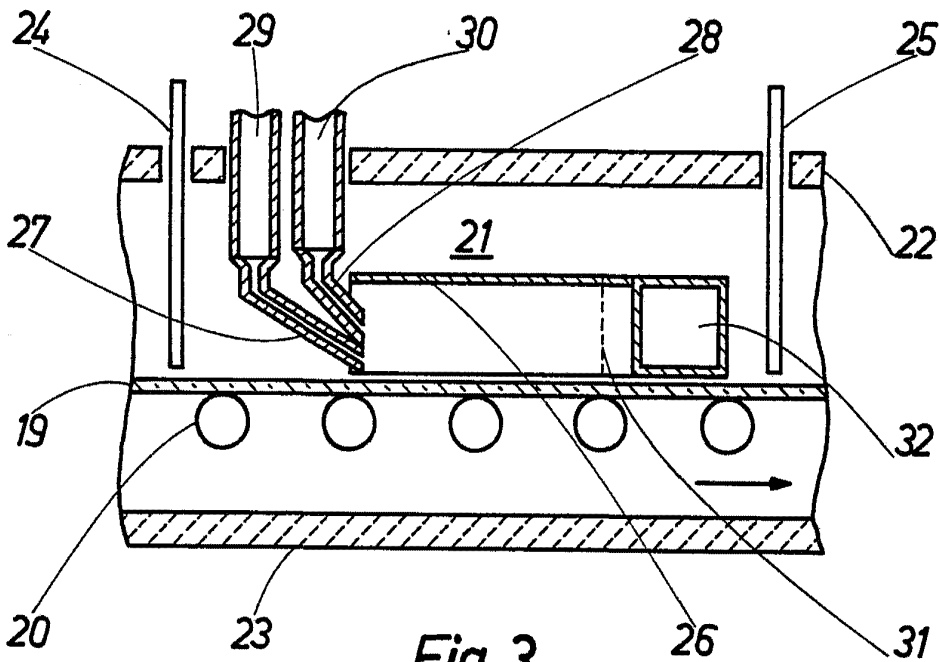


Fig. 3.

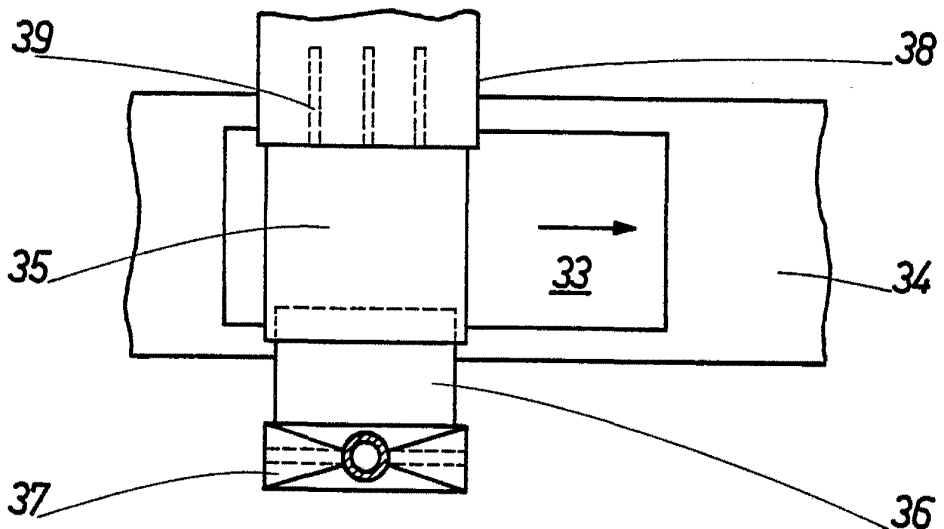


Fig. 4.

Barcelona, 6 de abril de 1977  
P.a.

27596/2