

F 2 FEB. 1978 ES

NUMERO 45/597 A 1



CONCEDIDA

FECHA DE PRESENTACION  
6 abril 1977

PATENTE DE INVENCION

|  |                                       |   |
|--|---------------------------------------|---|
| <b>30</b> PRIORIDADES:   |                                       |   |
| <b>31</b> NUMERO   | <b>32</b> FECHA                       | <b>33</b> PAIS                              |
| 15065/76   | 13 abril 1976                         | Inglaterra                                  |
| <b>47</b> FECHA DE PUBLICIDAD  | <b>51</b> CLASIFICACION INTERNACIONAL | <b>62</b> PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|  | B05C1/04, C03C17/06                   |   |
| <b>64</b> TITULO DE LA INVENCION   |                                       |   |
| "PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO METÁLICO O DE COMPUESTO METÁLICO SOBRE UNA CARA DE UN SUBSTRATO DE VIDRIO". |                                       |   |
| <b>71</b> SOLICITANTE (S)  |                                       |   |
| BFG GLASSGROUP   |                                       |   |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE  |                                       |   |
| París (Francia) Rue Caumartin, 43  |                                       |   |
| <b>72</b> INVENTOR (ES)  |                                       |   |
| Don Robert Van Laethem   |                                       |   |
| <b>73</b> TITULAR (ES)   |                                       |   |
|  |                                       |   |
| <b>74</b> REPRESENTANTE  |                                       |   |
| Don Ignacio PONTI GRAU   |                                       |   |

Esta invención se refiere a un procedimiento para la formación de un recubrimiento metálico o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, haciendo contactar tal cara, mientras está a una temperatura elevada, con gotitas que comprenden un compuesto metálico que forma, mediante pirólisis tal recubrimiento metálico o de compuesto metálico sobre dicha cara.

Los procedimientos de la clase anterior son empleados para formar recubrimientos que modifican el color aparente del vidrio y/p que tienen algunas otras propiedades requeridas con respecto a la radiación incidente, por ejemplo una propiedad de reflexión en el espectro infrarrojo.

Los procedimientos conocidos no permiten conseguir siempre recubrimientos con propiedades satisfactorias. Se encuentran dificultades al formar recubrimientos que sean de calidad satisfactoria, por ejemplo, con respecto a sus estructuras, sus cualidades ópticas o su uniformidad de grosor.

El objeto de esta solicitud de patente es un procedimiento de recubrimiento que promete tener importantes ventajas con respecto a la fiabilidad con la que pueden formarse recubrimientos de buena calidad.

El procedimiento de acuerdo con la invención, que es de la clase mencionada anteriormente, se caracteriza porque al menos un chorro de tales gotitas es o son descargados en una inclinación respecto a dicha cara y de manera que chocan sobre una zona dentro del área de la cara a recu-

brir; el chorro y el substrato son desplazados uno respecto al otro de manera que la zona instantánea de choque de tal chorro sobre la cara se desplaza progresivamente a lo largo del área de la cara a recubrir, y se crean fuerzas de aspiración en un conducto de salida, cuya entrada está situada  
5 directamente curso abajo de la zona de choque, mediante cuyas fuerzas de aspiración los gases ambientales respecto al chorro son obligados a fluir continuamente en el sentido curso abajo hacia fuera de tal chorro, desde la proximidad  
10 de la citada zona de choque y directamente dentro del mentado conducto sin afectar substancialmente los recorridos de las gotitas hacia tal zona.

Los experimentos han indicado que, en comparación con los procedimientos utilizados hasta el presente, el procedimiento de acuerdo con la invención hace posible formar  
15 un recubrimiento, por ejemplo un recubrimiento de óxido metálico de estructura homogénea y que ofrece una regular disposición de los cristales y proporciona un recubrimiento uniforme de la superficie del substrato. Esta ventaja es evidente, aun para recubrimientos relativamente gruesos, por  
20 ejemplo recubrimientos que tienen un grosor óptico que corresponde al quinto orden interferencial y superiores. La ventaja mencionada es atribuible, evidentemente, en parte al control de la corriente de aspiración en la forma descrita,  
25 ta, mediante el cual los gases que fluyen en el sentido curso abajo en la zona del chorro o los chorros de gotitas y la zona o zonas de choque sobre el substrato, son mantenidas en movimiento en este sentido curso abajo. Se ha compro-

bado que no hay ninguna tendencia, o casi ninguna, a que los productos de descomposición se precipiten dentro del substrato o el recubrimiento ya formado desde dentro del ambiente gaseoso adyacente al substrato. Como consecuencia, el recubrimiento metálico o de compuesto metálico se forma substancial y únicamente en la superficie de substrato caliente. La inclinación del chorro o los chorros de gotitas hacia la cara del substrato a recubrir también es un factor que contribuye a la formación de los recubrimientos uniformes que el procedimiento hace posibles. Preferiblemente el substrato es desplazado en un sentido determinado y el chorro de gotitas o cada uno de ellos está inclinado de manera que tiene una componente de velocidad en la dirección de desplazamiento del substrato y de manera que el ángulo incluído entre su eje y tal cara, medido en un plano que contiene tal eje y es paralelo a la dirección de desplazamiento del substrato, está en la gama de 25-35°.

Para conseguir los mejores resultados todas las partes del chorro de gotitas o de cada uno de ellos debe incidir sobre el substrato en una inclinación substancial respecto a la vertical. Consecuentemente, en una realización preferida del procedimiento, el chorro o cada uno de ellos es un chorro paralelo o es un chorro que no diverge desde su fuente en un ángulo no mayor de 30°.

Los experimentos han indicado que se pueden conseguir más fácilmente recubrimientos uniformes si se observan ciertas condiciones con respecto a la distancia entre la cara del substrato que está siendo recubierta y la posi-

ción desde la cual el chorro de gotitas o cada uno de ellos es descargado hacia tal cara. Preferiblemente, tal posición para el chorro de gotitas o cada uno de ellos está a una distancia desde tal cara, medida perpendicularmente respecto a la misma, de 15 a 35 cm. Se ha comprobado que ésta es la gama más adecuada, particularmente cuando se observa la inclinación preferida y las gamas de divergencia para el chorro o chorros de gotitas citados anteriormente.

En ciertas realizaciones del procedimiento, el mismo se aplica para recubrir una cara de una cinta de vidrio que se mueve continua y longitudinalmente y se hace uso de dicho chorro de gotitas que es desplazado alternativa y transversalmente respecto del recorrido de la cinta. Para llevar a cabo la invención de esta forma, se puede recubrir una cinta de vidrio sobre substancialmente toda su anchura mientras se utiliza un solo cabezal de descarga de gotitas de pequeñas dimensiones, de manera que la razón de suministro del compuesto metálico puede ser controlada fácilmente. En tal procedimiento, se pueden crear fuerzas de aspiración en un conducto de salida que se desplaza alternativamente a través del recorrido de la cinta, de forma que la entrada de tal conducto permanece directamente curso abajo de la zona de choque del chorro de gotitas.

En realizaciones alternas de la invención, aplicadas para recubrir una cara de una cinta de vidrio que se mueve continua y longitudinalmente, se hace uso de uno o más chorros de gotitas cuya zona de choque o zonas de choque combinadas en el substrato se extienden substancialmente a

través de toda la anchura de la cinta. En aquel caso, toda la cinta puede ser recubierta sin desplazar la fuente o fuentes del chorro o los chorros de gotitas. Además, la razón de recubrimiento en área puede ser muy elevada, de forma que el procedimiento puede ser efectuado fácilmente para recubrir una cinta de vidrio que se mueve relativamente deprisa, conforme la misma se desplaza desde la instalación de formación de cinta.

La invención incluye procedimientos en los que una cinta de vidrio que se mueve longitudinal y continuamente es recubierta, y se utiliza un conducto de escape estacionario que tiene una entrada para el gas de salida que se extiende transversalmente a través del recorrido de la cinta. Tal conducto de salida puede ser empleado junto con unos medios de descarga de gotitas estacionarios que se extienden transversalmente a través del recorrido de la cinta, tal como se ha mencionado anteriormente, o junto con unos medios de descarga de gotitas que se desplazan alternativamente a través del recorrido de la cinta que se está moviendo. Cuando se utiliza dicho conducto de salida estacionario, es preferible tener una serie de entradas de salida que salen desde posiciones colaterales a través del recorrido de la cinta. En tal caso, se pueden crear fuerzas de aspiración en las entradas de salida, bien mediante un ventilador común u otro aspirador situado detrás de dichas entradas o mediante una serie de aspiradores distribuidos entre las diferentes entradas.

Ventajosamente se crean fuerzas de aspiración en

un conducto de salida que tiene aberturas de entrada principales, encaradas generalmente hacia la zona o zonas de choque del chorro o los chorros de gotitas en la cara del substrato, y aberturas periféricas que están colocadas en  
5 posiciones por detrás de dichas aberturas principales y sirven para reducir o evitar la turbulencia en cualquiera de los chorros de gas que fluyen a lo largo de dichas aberturas principales.

Es ventajoso aspirar gases en dos o más conductos  
10 de salida dispuestos en posiciones separadas y sucesivas curso abajo desde la zona o zonas de choque, de forma que el gas que fluye curso abajo y pasa uno de tales conductos puede entrar en el siguiente.

Ventajosamente la abertura de admisión de gas del  
15 conducto de salida, o la primera de ellas, si es que hay más de una, está dispuesta a una distancia de la cara del substrato que se está recubriendo, medida perpendicularmente respecto a tal cara, de 1 a 20 cm.

La invención puede ser aplicada para recubrir una  
20 cinta continua de vidrio flotante conforme la misma está siendo formada. Así pues la invención incluye procedimientos en los que el chorro de gotitas o cada uno de ellos choca sobre la cara superior de una cinta de vidrio formada en un depósito de flotación en una posición o posiciones  
25 curso abajo del depósito de flotación, donde la temperatura del vidrio está dentro de la gama de 100° hasta 650°C.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser aplicado para formar diversos recubrimientos de óxi-

dos mediante el empleo de una composición líquida que contiene una sal metálica. En razón de la forma en la que los gases son arrastrados fuera de la zona de recubrimiento, la invención es adecuada incluso cuando se forman recubrimientos que parten con soluciones que emanan vapores reactivos, por ejemplo, soluciones de cloruro metálico. A modo de ejemplo, se puede formar un recubrimiento de óxido de estaño lanzando gotitas de un medio acuoso o no acuoso que contiene cloruro estánnico y un agente dopante, por ejemplo, una sustancia que proporciona iones de antimonio, arsénico o fluor. La sal metálica puede ser empleada junto con un agente reductor, por ejemplo, fenilhidrazina, formaldehído, alcoholes y agentes reductores no carbonáceos tales como hidroxilamina, e hidrógeno. Se pueden utilizar otras sales de estaño en vez de cloruro estánnico o en adición del mismo, por ejemplo oxalato estánnico o bromuro estannoso. Ejemplos de otros recubrimientos de óxidos metálicos, que pueden ser formados de manera similar incluyen óxidos de cadmio, magnesio y tungsteno. Para producir tales recubrimientos, la composición de recubrimiento puede ser formada asimismo mediante la preparación de una solución solvente, acuosa u orgánica, de un compuesto del metal y un agente reductor. Como otro ejemplo, la invención puede ser empleada para formar mediante pirólisis recubrimientos de compuestos organometálicos, por ejemplo un acetilacetato, suministrado en forma de gotitas a la cara del substrato a recubrir. Queda dentro del alcance de la invención aplicar una composición que contiene sales de diferentes metales para formar así un recu-

brimiento metálico que contiene una mezcla de óxidos de diferentes metales.

Una realización de la invención seleccionada a título de ejemplo, se ilustra en el dibujo esquemático anexo, el cual es un alzado lateral en sección transversal de parte de una instalación de fabricación de vidrio plano que incorpora un aparato recubridor utilizable para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con la invención.

El aparato recubridor está situado en una cámara de recocido -1-, que tiene una pared de techo -2- y una pared de suelo -3-, a través de cuya cámara la cinta de vidrio -4- es transportada desde una sección formadora de cinta de la instalación. La cámara -1- puede ser por ejemplo parte de un horno de recocido de una máquina estiradora de vidrio laminado del tipo Libbey-Owens, o puede estar asociada con un depósito de flotación en el que la cinta de vidrio es formada mediante el procedimiento de flotación.

La cinta de vidrio -4- es sostenida mediante rodillos -5- y se desplaza a través de la cámara en el sentido indicado por las flecha -6-. Encima del recorrido de la cinta de vidrio, la cámara -1- está provista con pantallas refractarias desplazables -7- y -8-, que definen entre ellas un compartimiento en el que el recubrimiento metálico o de compuesto metálico es formado en la cara superior de la cinta de vidrio conforma la misma se desplaza a través de la cámara.

Una pistola rociadora -9- está montada encima del recorrido horizontal de la cinta de vidrio y está conectada

a mecanismos (no mostrados) para desplazar alternativamente la pistola a lo largo de un recorrido horizontal y perpendicular respecto a la dirección de desplazamiento de la cinta. La distancia vertical entre la pistola de rociado y la cara superior de la cinta de vidrio es de 15 a 35 cm. La pistola de rociado está orientada de forma que las gotitas son descargadas en un rociado cónico cuyo ángulo medio, alfa, de inclinación respecto a la cinta es de  $25^{\circ}$  hasta  $35^{\circ}$ , siendo el ángulo del cono de  $20^{\circ}$ .

A una distancia del orden de 10 a 30 cm curso abajo de la región -10- situada curso abajo y vecina a la zona de choque del chorro de gotitas sobre la cinta de vidrio, hay un conducto de salida -11- que está conectado a medios (no mostrados) para mantener fuerzas de aspiración en el conducto. El conducto se extiende transversalmente al recorrido de la cinta y tiene una tobera -12- que define un paso de admisión de gas a modo de ranura. El orificio de entrada de la tobera está a una altura de 1 cm hasta 20 cm por encima de la cinta de vidrio.

En esta realización particular, se dispone un segundo conducto de salida -13- que está separado curso abajo del conducto -11-.

Cuando se utiliza el aparato, la descarga de la pistola de rociado y las fuerzas de aspiración que sirven para aspirar gases dentro de los conductos de salida -11- y -13- están reguladas de manera que en la zona curso arriba del cono de rociado la atmósfera está substancialmente en reposo y no está contaminada por el vapor o los vapores de

las gotitas de la substancia rociada, y por tanto los recorridos de las gotitas desde la pistola de rociado hacia la cinta de vidrio no son afectados substancialmente por las fuerzas de aspiración. Además, la atmósfera situada encima de la zona de choque de las gotitas sobre la cinta permanece limpia. La pistola de rociado es movida continuamente y alternativamente a través del recorrido de la cinta, y las fuerzas de aspiración ejercidas continuamente son tales que la atmósfera por encima de cualquier zona recubierta a través de la cinta resulta completamente limpia en el periodo de tiempo que requiere la pistola de rociado para completar un ciclo de movimiento que comprende un recorrido de ida y vuelta a través del recorrido de la cinta.

A modo de modificación, la pistola de rociado -9- puede ser substituída por una serie de pistolas estacionarias, montadas en posiciones colaterales a través del recorrido de la cinta, de manera que las mismas aplican juntas una substancia de recubrimiento sobre toda la anchura del recorrido de la cinta, o mediante un atomizador estacionario que tiene un cabezal de descarga de gotitas que se extiende a través de tal recorrido.

Los siguientes son ejemplos de procedimientos de acuerdo con la invención, efectuados con la ayuda de aparatos tal como los descritos anteriormente.

25 EJEMPLO 1

Se empleó un aparato recubridor, tal como el descrito con referencia al dibujo anexo, para recubrir una cinta de vidrio de 3 metros de anchura en el transcurso de

su producción mediante un procedimiento de estirado del tipo Libbey-Owens, siendo la velocidad de la cinta de vidrio del orden de 1 metro por minuto. El aparato recubridor fue instalado en una posición tal que la temperatura del vidrio en una zona de choque del chorro de gotitas era del orden de 600°C.

La pistola rociadora era de tipo convencional, y fue accionada a una presión del orden de 4 kg/cm<sup>2</sup>. La pistola fue desplazada alternativamente encima de la cinta de vidrio para completar así nueve movimientos recíprocos por minuto. La pistola de rociado fue dirigida de manera que el eje del rociado era de 30° respecto al plano de la cinta de vidrio.

Las fuerzas de aspiración en el conducto de salida fueron reguladas para mantener una depresión del orden de 100 mm de agua en la tobera de aspiración de cada uno de los conductos -11- y -13-, cuyas toberas estaban 20 cm por encima de la cinta de vidrio.

La pistola de rociado fue alimentada con una solución acuosa de cloruro de estaño obtenida mediante la disolución en agua de 375 g por litro de cloruro de estaño hidratado (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), y agregando 55 g por litro de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>.

El caudal de suministro de la solución de recubrimiento fue de 20 litros por hora, en una cantidad de 10 Nm<sup>3</sup>/hr de gas portador. Se formó un recubrimiento de óxido de estaño dopado mediante iones de flúor y que tenía un grosor de 7500 Å sobre la cinta de vidrio.

El examen del recubrimiento mostró que el mismo

tenía un grosor y propiedades 'ópticas uniformes, y que tenía una estructura homogénea. El recubrimiento tenía un tinte neutro visto mediante luz reflejada. El recubrimiento poseía una elevada transmisibilidad a la luz visible y poseía una apreciable capacidad de reflexión con respecto a los rayos infrarrojos en la gama de longitudes de onda de 2,6 hasta 40 micras. La emisividad del recubrimiento era de 0,1. La transmisión de luz difusa del recubrimiento era muy pequeña.

Se consiguieron resultados similares en un proceso en el que se siguió el mismo procedimiento para recubrir una cinta de vidrio flotante conforma la misma se desplazaba desde un depósito de flotación.

#### EJEMPLO 2.

Se recubrió una cinta de vidrio mediante un procedimiento similar al del ejemplo 1, siendo las diferencias que la pistola rociadora era movida alternativamente a 6 ciclos por minuto y estaba alimentada con 15 N metros cúbicos por hora de aire y 30 litros por hora de una solución acuosa que comprendía por litro de agua 325 g de  $\text{SnCl}_2$  anhídrido y 60 g de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Se formó sobre el vidrio un recubrimiento compuesto de óxido de estaño dopado por iones de fluor y que tenía un grosor de 10.000 Å. El recubrimiento tenía un grosor y propiedades ópticas muy uniformes, y tenía un tinte gris visto mediante luz reflejada. La transmisión de luz visible a través del vidrio recubierto era ligeramente menor que a través del vidrio recubierto según el ejemplo 1

pero el recubrimiento tenía también una elevada capacidad de reflexión con respecto a las radiaciones comprendidas en la región espectral infrarroja más lejana. Tal como el recubrimiento formado según el ejemplo 1, el recubrimiento exhibió únicamente una transmisión de luz difusa muy ligera.

### EJEMPLO 3

Se empleó un aparato tal como el utilizado en el ejemplo 1 para recubrir una cinta de vidrio que tenía en la zona de choque de las gotitas una temperatura del orden de 580°C. La pistola de rociado fue alimentada con una solución del producto de reacción de SnCl<sub>4</sub> anhidro con metanol. La concentración de la solución fue regulada por medio de dimetilformamida después de la adición de HCl para estabilizar la solución, y NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> como agente dopante. La composición de la solución fue tal como sigue: 200 cc de SnCl<sub>4</sub> (anhidro), 625 cc de metanol, 50 cc de HCl, 62 g de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> y dimetilformamida para hacer 1 litro de solución. Las razones de suministro de esta solución y del aire a la pistola rociadora fueron del mismo orden que las del ejemplo 1.

Las fuerzas de aspiración fueron reguladas para mantener una depresión del orden de 100 mm de agua en las toberas de aspiración de los conductos de salida -11- y -13-. El suministro de la solución de recubrimiento fue regulado de manera que se formó sobre la cinta de vidrio un recubrimiento de SnO<sub>2</sub> dopado mediante iones de fluor y que tenía un grosor de 7.200 Å.

El examen del recubrimiento mostró que el mismo poseía una estructura homogénea. El recubrimiento era uni-

forme en espesor y con respecto a sus propiedades ópticas. El recubrimiento tenía un tinte neutro en reflexión. El recubrimiento tenía una elevada transmisibilidad de luz visible y una capacidad de reflexión particularmente elevada con respecto a la radiación comprendida en la región infrarroja más alejada del espectro. El recubrimiento exhibió una transmisión de luz difusa muy ligera.

En una modificación del procedimiento anterior, en el que se consiguieron resultados substancialmente idénticos, la solución fue substituída por una solución obtenida mediante la reacción de  $\text{SnCl}_4$  con anhídrido acético en proporciones estequiométricas, agitando lentamente el resultado, muy a modo de jarabe, líquido marrón-negro, para permitir el desprendimiento de  $\text{HCl}$ , diluyendo la mezcla con dimetilformamida y agregando algunos centímetros cúbicos de una solución comercial de  $\text{HF}$  al 40% en volumen como agente dopante.

#### EJEMPLO 4

Se recubrió una cinta de vidrio flotante que tenía una anchura de 2,5 metros conforme se desplazaba desde el depósito de flotación, a una velocidad de 4,5 metros por minuto, empleando un aparato recubridor tal como se representa en el dibujo.

La pistola de rociado era de tipo convencional y fue accionada bajo una presión del orden de  $3 \text{ kg/cm}^2$ . La pistola estaba montada 25 cm encima de la cinta de vidrio y estaba apuntando en una inclinación de  $30^\circ$  respecto al plano de la misma.

La pistola fue movida alternativamente a 10 ciclos por minuto. La pistola fue alimentada con un caudal del orden de 50 litros por hora con una solución obtenida mediante la disolución de 140 g de acetilacetonato de cobalto  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}$  por litro de dimetilformamida. La pistola estaba colocada de manera que esta solución chocaba sobre una cinta de vidrio en una posición a lo largo de su recorrido donde el vidrio tenía una temperatura del orden de  $580^\circ\text{C}$ .

La tobera de aspiración -12- del conducto de salida -11- estaba colocada 20 cm encima de la cinta de vidrio. Las fuerzas de aspiración fueron reguladas de manera que se mantuvo una depresión del orden de 50 mm de agua en las citadas toberas de aspiración. El conducto de salida -13- no fue empleado.

El caudal de descarga de la solución de recubrimiento fue regulado de manera que se formó sobre el vidrio un recubrimiento de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) que tenía un grosor del orden de 920 Å.

El recubrimiento fue examinado y se comprobó que poseía una estructura homogénea. El recubrimiento era perfectamente uniforme en grosor. El recubrimiento tenía un tinte marrón visto mediante luz transmitida. Las propiedades ópticas del vidrio recubierto eran uniformes y de buena calidad sobre la totalidad del área recubierta.

El procedimiento de recubrimiento anterior puede ser seguido para formar capas coloreadas, compuestas de una mezcla de óxidos mediante la alimentación de la pistola ro-

ciadora con una solución que contiene una mezcla de compuestos de diversos metales, por ejemplo compuestos de metales seleccionados en el grupo del hierro, cobalto, cromo y níquel, o haciendo uso de una pluralidad de pistolas de rociado y alimentando diferentes soluciones simultáneamente a través de diferentes pistolas.

#### EJEMPLO 5

Se recubrió una cinta de vidrio de aproximadamente 3 metros de ancho, que estaba siendo formada por el procedimiento Libbey-Owens y que se movía a una velocidad de 1,5 metros por minuto haciendo uso de un aparato recubridor tal como se ha descrito con referencia al dibujo anexo, estando dispuesto el aparato recubridor de una manera tal que la solución de recubrimiento se ponía en contacto con el vidrio donde su temperatura era del orden de 580°C.

La pistola de rociado era movida alternativamente a 10 ciclos por minuto y fue accionada bajo una presión de 1,5 kg/cm<sup>2</sup> para suministrar 15 litros por hora de una solución de recubrimiento. La pistola estaba montada 25 cm encima de la cinta de vidrio y estaba dirigida en una inclinación de 25° respecto al plano de la cinta.

La solución de recubrimiento utilizada era una solución de acetilacetato de titanilo en dimetilformamida en una concentración de 130 g por litro.

La tobera de aspiración -12- del conducto de salida -11- estaba 10 cm encima de la cinta de vidrio. Las fuerzas de aspiración fueron reguladas para mantener una depresión de algunas decenas de mm de agua en tal tobera de as-

piración. No se utilizó el conducto -13-.

La descarga de la pistola de rociado fue regulada para formar sobre el vidrio un recubrimiento de  $TiO_2$  de 450 Å de grosor.

5 El examen del vidrio recubierto mostró que en su totalidad la transmisión de la luz era del orden del 65%. El recubrimiento tenía una estructura homogénea y era uniforme con respecto a su grosor y propiedades ópticas. La transmisión de la luz difusa del vidrio recubierto era casi  
10 inexistente. El recubrimiento aparecía gris a la luz transmitida.

En una modificación del procedimiento anterior, la solución de recubrimiento fue substituída por una solución acuosa de  $TiCl_4$  y la pistola de rociado y las fuerzas  
15 de aspiración fueron reguladas de manera que se formó un recubrimiento sobre el vidrio que tenía un grosor de 800 Å. Las cualidades ópticas del recubrimiento fueron equivalentes a las del recubrimiento formado en el ejemplo anterior.

#### EJEMPLO 6

20 Se formó un recubrimiento sobre la cinta de vidrio por medio de un aparato recubridor tal como se emplea en la figura 1, estando dispuesto el aparato recubridor de manera que las gotitas rociadas de la solución de recubrimiento se ponían en contacto con el vidrio donde su temperatura era de 585°C.  
25

La solución de rociado que fue suministrada a un caudal del mismo orden que el utilizado en el ejemplo 1, fue obtenida disolviendo 595 g de  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  y 3 g de  $SbCl_3$  por

litro de solvente, siendo el solvente una mezcla de agua y dimetilformamida con un poco de ácido clorhídrico.

La situación y desplazamiento de la pistola de rociado fueron tal como en el ejemplo 1. Las fuerzas de aspiración fueron reguladas para mantener una depresión del orden de 100 mm de agua en las toberas de aspiración de los conductos -11- y -13-. La descarga de la pistola de rociado fue regulada de manera que se formó un recubrimiento de  $\text{SnO}_2$  dopada mediante iones de antimonio y que tenía un grosor de 8.000 Å.

El recubrimiento era de un tinte neutro en reflexión. El recubrimiento poseía una estructura homogénea y su grosor y propiedades ópticas eran uniformes sobre el área de recubrimiento. La transmisión de luz difusa del vidrio recubierto era muy ligera. El recubrimiento tenía una capacidad de reflexión, muy elevada con respecto a la radiación comprendida en la banda de longitudes de onda infrarroja más lejana.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la formación de un recubrimiento metálico o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, haciendo contactar esta cara, mientras la misma está a una temperatura elevada, con gotitas que comprenden un compuesto metálico que forma, mediante pirólisis, el recubrimiento metálico o de compuesto metálico sobre la misma, caracterizado porque al menos un chorro de tales gotitas es o son descargados con una tal inclinación respecto a dicha cara, que choca sobre una zona dentro del área de la cara a recubrir, siendo desplazados tales chorro y substrato el uno respecto del otro de manera que la zona instantánea de choque de tal chorro sobre dicha cara se desplaza progresivamente a lo largo del área de la cara a recubrir, y se crean fuerzas de aspiración en un conducto de salida cuya entrada está situada directamente curso abajo de la zona de choque, mediante cuyas fuerzas de aspiración los gases ambientales respecto al chorro son obligados a fluir continuamente en el sentido curso abajo hacia fuera de tal chorro y desde la proximidad de la zona de choque y directamente dentro de la conducción sin afectar substancialmente los recorridos de las gotitas hacia la mentada zona.

2. Procedimiento para la formación de un recubrimiento metálico o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según la reivindicación 1, caracterizado porque el substrato es desplazado en un sentido

determinado y el chorro está inclinado de manera que tiene una componente de velocidad en el sentido de desplazamiento del substrato y de forma que el ángulo incluido entre su eje y la cara del substrato medido en un plano que contiene tal eje y es paralelo con la dirección de desplazamiento del substrato está en la gama de  $25^{\circ}$  -  $35^{\circ}$ .

3. Procedimiento para la formación de un recubrimiento metálico o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado porque el chorro es un chorro paralelo o que no diverge desde su fuente en un ángulo no mayor de  $30^{\circ}$ .

4. Procedimiento para la formación de un recubrimiento metálico o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la distancia entre la posición desde la cual es descargado el chorro de gotitas y la cara, medido perpendicularmente respecto a tal cara, es de 15 hasta 35 cm.

5. Procedimiento para la formación de un recubrimiento metálico 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 que está en movimiento paralelo con su eje longitudinal y se realiza el procedimiento para recubrir una cara de tal cinta mediante la utilización de un chorro que es desplazado alterna y transversalmente al recorrido de la cinta.

6. Procedimiento para la formación de un recu-

brimiento metálico o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según la reivindicación 5, caracterizado porque las fuerzas de aspiración son creadas en un conducto de salida que es desplazado alternativamente respecto del recorrido de la cinta, de manera que la entrada de tal conducto permanece directamente curso abajo de la zona de choque.

7. Procedimiento para la formación de un recubrimiento metálico o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el substrato es una cinta de vidrio que está en movimiento paralelo con su eje longitudinal y el procedimiento es realizado para recubrir una cara de la cinta mediante la utilización de uno o más chorros cuyas zonas de choque sobre el substrato se extienden a través de toda o la mayor parte de la anchura de la cinta.

8. Procedimiento para la formación de un recubrimiento metálico o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según las reivindicaciones 5 o 7, caracterizado porque el substrato es una cinta de vidrio que se mueve continua y longitudinalmente y se hace uso de un sistema de salida estacionario que tiene una admisión de gas de salida que se extiende transversalmente a través del recorrido de la cinta.

9. Procedimiento para la formación de un recubrimiento metálico o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio, según la reivindicación 8, ca-

racterizado porque el sistema de salida tiene una serie de admisiones que salen desde posiciones colaterales a través del recorrido de la cinta.

5                   10.    Procedimiento para la formación de un recu-  
brimiento metálico o de compuesto metálico sobre una cara  
de un substrato de vidrio, según las reivindicaciones 8 o 9  
caracterizado porque se crean fuerzas de aspiración en un  
conducto de salida que tiene aberturas de entrada de gas  
principales, encaradas generalmente hacia la zona o zonas  
10 de choque del chorro o los chorros de gotitas sobre la cara  
del substrato, y otras aberturas de entrada de gas, coloca-  
das en posiciones situadas detrás de tales aberturas princi-  
pales, para la entrada del gas que fluye pasando tales a-  
berturas principales.

15                   11.    Procedimiento para la formación de un recu-  
brimiento metálico o de compuesto metálico sobre una cara  
de un substrato de vidrio, según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque los gases son  
aspirados dentro de dos o más conductos de salida dispuestos  
20 en posiciones separadas sucesivamente curso abajo desde la  
zona o las zonas de choque, de forma que el gas que fluye  
curso abajo pasando uno de tales conductos puede entrar en  
el siguiente.

25                   12.    Procedimiento para la formación de un recu-  
brimiento metálico o de compuesto metálico sobre una cara  
de un substrato de vidrio, según cualquiera de las reivin-  
dicaciones anteriores, caracterizado porque el substrato es  
una cinta de vidrio formada en un depósito de flotación y

el chorro o cada uno de ellos chocha sobre la cara superior de la cinta curso abajo del depósito y donde la temperatura del vidrio está en la gama de 100° hasta 650°C.

13. Procedimiento para la formación de un recubrimiento metálico o de compuesto metálico sobre una cara de un substrato de vidrio.

La presente memoria descriptiva consta de veinticuatro hojas foliadas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

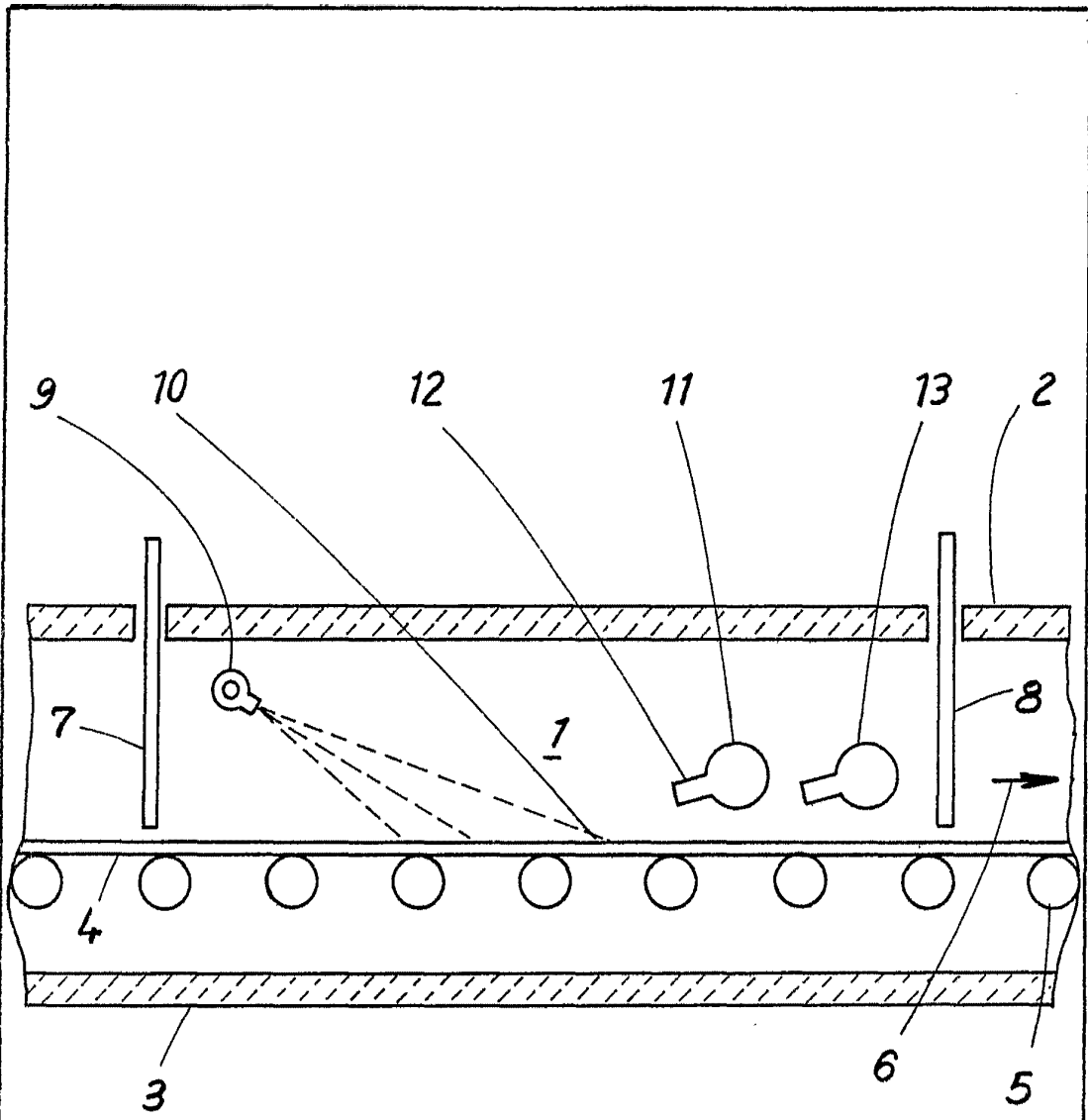
Barcelona, 6 de abril de 1977

BFG GLASSGROUP

P.a.

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name 'P.a.' and extending to the right.

27579/1



**Fig. 1.**

Barcelona, 6 APR. 1977  
P.a.