

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

29

NUMERO

467.480

FECHA DE PRESENTACION

1-3-78

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
8641/77	1-3-77	GRAN BRETAÑA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C03C	

54 TITULO DE LA INVENCION

MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR VIDRIO.

71 SOLICITANTE (S)

PILKINGTON BROTHERS LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Prescot Road, St. Helens - Merseyside WA10 3TT - GRAN BRETAÑA

72 INVENTOR (ES)

Manfred Landau, de nacionalidad británica.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

REF.: 48582/ML/JPH/

Esta invención se refiere a un procedimiento para revestir vidrio con un recubrimiento contentivo de silicio y al vidrio revestido de silicio así producido, y constituye un perfeccionamiento del procedimiento y del producto de nuestra Patente nº 438.550.

En dicha patente se describía y reivindicaba un procedimiento que comprendía: el hacer desplazar el vidrio a través de una estación de revestimiento mientras la temperatura del vidrio se mantenía a por lo menos 400°C; suministrar un gas contentivo de silano a la estación de revestimiento; liberar el gas junto a la superficie caliente del vidrio, a una presión sensiblemente constante a través de la superficie del vidrio, dentro de una zona caliente en la que el gas se calentaba, zona que se abría hacia la superficie del vidrio y se extendía a través de la misma, de modo que la pirólisis del silano depositaba un recubrimiento contentivo de silicio sobre la superficie del vidrio, y de tal manera que se mantenían condiciones no oxidantes en dicha zona caliente. El vidrio así producido presenta un revestimiento sensiblemente uniforme de silicio y tiene buenas propiedades de control solar y un aspecto agradable.

Se ha descubierto ahora que mediante adición de un compuesto donante de electrones al gas contentivo de silano que se libera junto a una superficie de vidrio caliente, la resistencia a los álcalis del revestimiento de silicio sobre el vidrio mejora.

Es ya conocido por el documento "Reacciones del silano con hidrocarburos insaturados" por David G. White y Eugene G. Rochow, Journal of the American Chemical Society, vol. 76, páginas 3887 a 3902, que durante la producción de

alquilsilanos por la reacción en un tubo caliente durante un período de tres horas, de un silano con etileno o acetileno, se deposita una delgada capa de silicio sobre la superficie interior del tubo caliente por el que se han hecho circular los reactivos gaseosos.

Un objeto principal de la presente invención es el de emplear el descubrimiento de que la presencia de un compuesto donante de electrones imparte a un revestimiento de silicio sobre el vidrio una resistencia a los álcalis.

Según la invención, se aporta aquí un procedimiento de revestir vidrio con un recubrimiento contentivo de silicio, que comprende: hacer desplazar el vidrio a través de una estación de revestimiento mientras la temperatura del mismo es de por lo menos 400°C, y liberar el gas contentivo de silano junto a la superficie del vidrio, a una presión sensiblemente constante en toda la superficie del vidrio y bajo condiciones no oxidantes, de modo que la pirólisis del silano deposite un recubrimiento contentivo de silicio sobre la superficie del vidrio, caracterizándose dicho procedimiento porque para impartir una resistencia predeterminada a los álcalis, al recubrimiento de silicio, el gas contentivo de silano incluye una proporción de un compuesto gaseoso donante de electrones que imparte dicha resistencia a los álcalis.

La resistencia a los álcalis del recubrimiento de silicio se determina en la forma que se describirá, estableciéndose el tiempo durante el cual el recubrimiento de silicio resiste al ataque de una fuerte solución alcalina sin daño visual.

El procedimiento de la invención es útil en el tratamiento de muchos vidrios producidos en el comercio en dife-

rentes formas, que pueden hacerse pasar por una estación de revestimiento, por ejemplo vidrios de ventanas, vidrio óptico y fibras de vidrio. Tales vidrios contienen por lo general óxidos de por lo menos dos elementos, y suelen ser vidrios de silicato de plomo, vidrios de silicato de metales alcalinos y vidrios de silicato de metales alcalino-térreos, especialmente vidrios de sosa-cal-sílice. En algunos casos, según sea la resistencia a los álcalis del vidrio y la proporción que se utilice del compuesto donante de electrones, la resistencia a los álcalis de la superficie revestida producida por el procedimiento de la presente invención, puede ser superior a la del substrato del vidrio.

Los compuestos donantes de electrones que se utilizan para impartir una resistencia a los álcalis al revestimiento de silicio, contienen en su estructura electrónica, ya sea en forma de enlaces, ya como par aislado de electrones, electrones que pueden donarse a la estructura electrónica de moléculas o átomos aceptantes adecuados. El compuesto donante de electrones puede ser una olefina.

De preferencia, el gas contentivo de silano comprende nitrógeno como gas portador y hasta un 6 % en volumen de un compuesto gaseoso donante de electrones.

Particularmente adecuados como compuestos donantes de electrones resultan las olefinas, especialmente el etileno.

El gas contentivo de silano puede comprender monosilano en nitrógeno como gas portador y hasta un 6 % en volumen de una olefina gaseosa.

La proporción entre el compuesto donante de electrones y el silano en el gas puede estar comprendida entre 0,1 y 2,0. De preferencia, tal proporción será de 0,2 a 0,5. En

ciertas circunstancias pueden ser ventajosas proporciones que se salgan de estos límites.

5 También de conformidad con la invención, el gas contentivo de silano puede comprender de un 1 a un 7 % en volumen de monosilano, 0,5 a 6 % en volumen de etileno, y opcionalmente una proporción de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno.

10 Comprende también la invención un procedimiento en el que el gas contentivo de silano comprende de 0,3 a 7 % en volumen de monosilano, 0,2 a 6 % en volumen de compuesto gaseoso donante de electrones, y opcionalmente una proporción de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno.

15 Cuando se encuentra presente hidrógeno, el gas contentivo de silano puede comprender hasta un 10 % en volumen de hidrógeno. Se puede emplear una proporción de hidrógeno superior.

20 El compuesto donante de electrones puede ser un hidrocarburo acetilénico, por ejemplo acetileno. Por otra parte, el compuesto donante de electrones puede ser un hidrocarburo aromático, por ejemplo benceno, tolueno o xileno.

El compuesto donante de electrones puede ser amoníaco.

25 Comprende también la invención un vidrio revestido con un recubrimiento reflectante de silicio, caracterizado porque tal recubrimiento tiene un índice de refracción del orden de 2,5 a 3,5, y una resistencia tal a los álcalis que el revestimiento no presente signos de deterioro a simple vista tras una inmersión en hidróxido sódico 1 Normal a 90°C durante por lo menos 60 segundos.

30 De preferencia, el revestimiento no presenta signos

de deterioro durante por lo menos 5 minutos.

De preferencia, el revestimiento será tal que reflejará un 30 % de la luz procedente de una fuente luminosa C, C.I.E., sobre la cara revestida del vidrio.

5 El índice de refracción del recubrimiento puede ser de entre 2,8 y 3,4. El vidrio puede ser vidrio de sosa-cal-sílice.

10 Para que pueda comprenderse más claramente la invención, describiremos ahora algunos ejemplos de revestimiento de vidrio, por ejemplo con vidrio plano de una composición sosa-cal-sílice, con un recubrimiento contentivo de silicio.

15 El substrato de vidrio que se trata de revestir con un recubrimiento contentivo de silicio, es un vidrio ordinario, comercial, coloreado, de control solar, hecho de sosa-cal-sílice, contentivo de pequeñas cantidades de selenio y óxido de cobalto como constituyentes del colorante, de la clase producida en forma de banda sobre un baño de metal fundido.

20 Se reviste el vidrio mientras se encuentra a una temperatura de por lo menos 400°C y se hace avanzar a través de una estación de revestimiento en la forma descrita en la citada Patente, cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

25 Cuando el vidrio se va revistiendo según se produce sobre un baño de metal fundido, se puede aplicar el recubrimiento dentro y cerca del extremo de salida de la estructura del tanque que contiene el baño de metal fundido a lo largo del cual se hace avanzar el vidrio en forma de banda.

30 En la zona del extremo de salida del baño donde tiene lugar el revestimiento, la temperatura del vidrio será de entre 600 y 650°C.

Se puede también aplicar el revestimiento a una banda de vidrio según avanza a través de un túnel de recocido, estando situado el distribuidor de gas en el túnel donde la temperatura del vidrio estará comprendida entre 400 y 750°C.

5 El vidrio que se trata de revestir puede ser un vidrio producido por un procedimiento de laminado o por un procedimiento de tracción vertical. La invención es especialmente aplicable al recubrimiento de vidrio plano, con inclusión de vidrio armado, en forma de hoja o banda, artículos de vidrio moldeados
10 y fibras de vidrio.

Para lograr un grado aceptable de descomposición del silano, el vidrio deberá hallarse a una temperatura de por lo menos 400°C y dentro de los límites de 400 a 850°C, de preferencia entre 500 y 850°C. Para evitar reacciones derivadas indeseables, por ejemplo reacciones resultantes en la formación de carburo de silicio, es deseable evitar que las temperaturas del vidrio sean superiores a 850°C. En ciertos casos, se puede fijar un límite máximo inferior de temperatura por la blandura de la superficie del vidrio.

20 Para ilustrar la invención, se han llevado a efecto experimentos de revestimiento de vidrio plano, coloreado, antisolar, vidrio de sosa-cal-sílice, utilizando diferentes proporciones de etileno (C_2H_4) en un gas contentivo de silano, consistente en un 5 % en volumen de monosilano (SiH_4) en nitrógeno como gas portador. Los resultados obtenidos aparecen
25 en las Tablas I y II.

En las citadas Tablas:

R max es la reflexión luminosa máxima expresada como porcentaje de la luz incidente;

30 λ R max es la longitud de onda a la cual la

reflexión luminosa procedente del revestimiento
está al máximo.

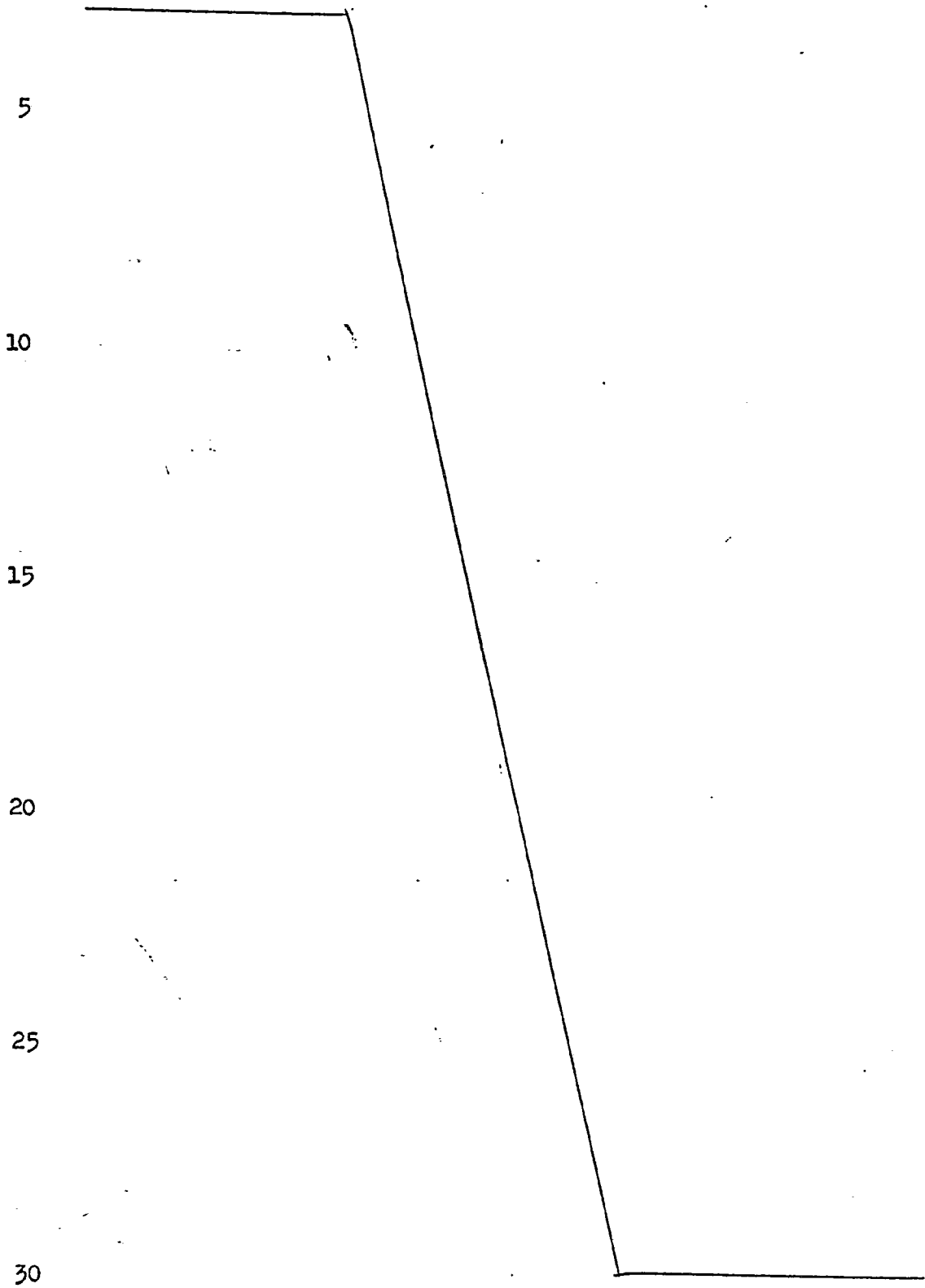


TABLE I

MUESTRA	FLUJO GAS (Litro/minuto)	GAS % en volumen	OPORCION			R max (%)	λ R max (nm)	Indice de refracción	Grueso de recubrimiento (nm)	Resistencia a los álcalis
			H ₂ :SiH ₄	H ₂ :SiH ₄ :N ₂	SiH ₄ :N ₂					
1	0	45	0	5	95	58.7	430	3.35	32.1	18 s
2	0.5	45	1.1	5	93.9	45.8	425	2.80	37.9	1h 5 min
3	0.5	55	0.9	5	94.1	52.9	450	3.10	36.3	1h
4	0.5	60	0.8	5	94.2	54.3	475	3.15	37.7	1h
5	1	45	2.2	4.9	92.9	44.6	475	2.75	43.2	2h 20 min
6	1	55	1.8	4.9	93.3	51.0	455	3.00	37.9	1h 30 min
7	1	60	1.6	4.9	93.5	52.4	470	3.05	38.5	2h 45 min
8	1.75	45	3.7	4.8	91.5	37.2	405	2.50	40.5	3h
9	2	55	3.5	4.8	91.7	40.1	420	2.60	40.4	3h
10	2	60	3.2	4.8	92	42.3	415	2.65	39.2	3h 30 min
11	3.3	55	5.7	4.7	89.7	35.3	405	2.45	41.3	5h 50 min
12	3.3	60	5.2	4.7	90.1	35.7	405	2.45	41.3	7h 20 min

TABLA I

MUESTRA	FLUJO GAS (Litro/minuto)		GAS % en volumen			H_2 OP
	C_2H_4	5% SiH_4/N_2	C_2H_4	SiH_4	N_2	
1	0	45	0	5	95	0
2	0.5	45	1.1	5	93.9	22
3	0.5	55	0.9	5	94.1	18
4	0.5	60	0.8	5	94.2	17
5	1	45	2.2	4.9	92.9	44
6	1	55	1.8	4.9	93.3	.36
7	1	60	1.6	4.9	93.5	.33
8	1.75	45	3.7	4.8	91.5	.78
9	2	55	3.5	4.8	91.7	.73
10	2	60	3.2	4.8	92	.67
11	3.3	55	5.7	4.7	89.7	.20
12	3.3	60	5.2	4.7	90.1	.10

5

10

15

LA I

en $2H_4:SiH_4$ R max λ R max Indice de Grueso de Resistencia
OPORCION (%) (nm) refracción recubrimiento a los álcalis
 (nm)

2

95	0	58.7	430	3.35	32.1	18 s
3.9	22:1	45.8	425	2.80	37.9	1h 5 min
4.1	18:1	52.9	450	3.10	36.3	1h
4.2	17:1	54.3	475	3.15	37.7	1h
2.9	44:1	44.6	475	2.75	43.2	2h 20 min
3.3	36:1	51.0	455	3.00	37.9	1h 30 min
3.5	33:1	52.4	470	3.05	38.5	2h 45 min
1.5	78:1	37.2	405	2.50	40.5	3h
1.7	73:1	40.1	420	2.60	40.4	3h
92	67:1	42.3	415	2.65	39.2	3h 30 min
39.7	20:1	35.3	405	2.45	41.3	5h 50 min
30.1	10:1	35.7	405	2.45	41.3	7h 20 min

Es conocido el índice de refracción del vidrio, por lo que se puede determinar el índice de refracción del recubrimiento utilizando una fuente luminosa ordinaria. Se puede determinar el grueso del revestimiento mediante medidas ópticas de grueso en la forma conocida.

5

Todas las medidas ópticas que se indican en la descripción se hicieron en la forma conocida, orientada la superficie revestida del vidrio hacia la fuente de luz, que fue una fuente luminosa C, C.I.E.

10

La Tabla I muestra que el revestimiento de silicio producido sobre el vidrio de las Muestras 2 a 12 con una proporción de etileno en el gas, tenía una resistencia a los álcalis mejorada, si se compara con el vidrio revestido de la Muestra 1, la muestra de control o comparación, producida sin la adición de etileno al gas contentivo de silano. Pequeñas variaciones en la proporción de etileno presente parecen producir tan solo pequeños cambios en las características ópticas impartidas al vidrio por el recubrimiento contentivo de silicio.

15

20

Los resultados muestran que con una pequeña proporción de etileno respecto al monosilano, según las Muestras 2, 3 y 4, no hay cambio importante en las características ópticas, sino un sorprendente aumento en la resistencia del revestimiento contentivo de silicio frente al ataque alcalino, no apareciendo la evidencia visual del ataque hasta que el vidrio ha quedado en contacto con el hidróxido sódico 1 Normal durante por lo menos 1 hora.

25

30

Se midieron las propiedades ópticas de los recubrimientos contentivos de silicio de las Muestras 1, 2, 4, 5, 10 y 12. Al hacer las medidas hubo compensación en cuanto al

tinte del substrato de vidrio, mediante comparación de muestras revestidas y no revestidas, del substrato de vidrio coloreado. De hecho, se reemplazó el substrato coloreado por vidrio plano claro, de un grueso de 6 mm. Los resultados, que aparecen en la Tabla II constituyen las propiedades ópticas de muestras de vidrio claro de 6 mm hecho en sosa-cal-sílice, producido sobre un baño de metal fundido y que lleva revestimientos equivalentes a los producidos sobre un substrato de vidrio coloreado según descrito con referencia a la Tabla I.

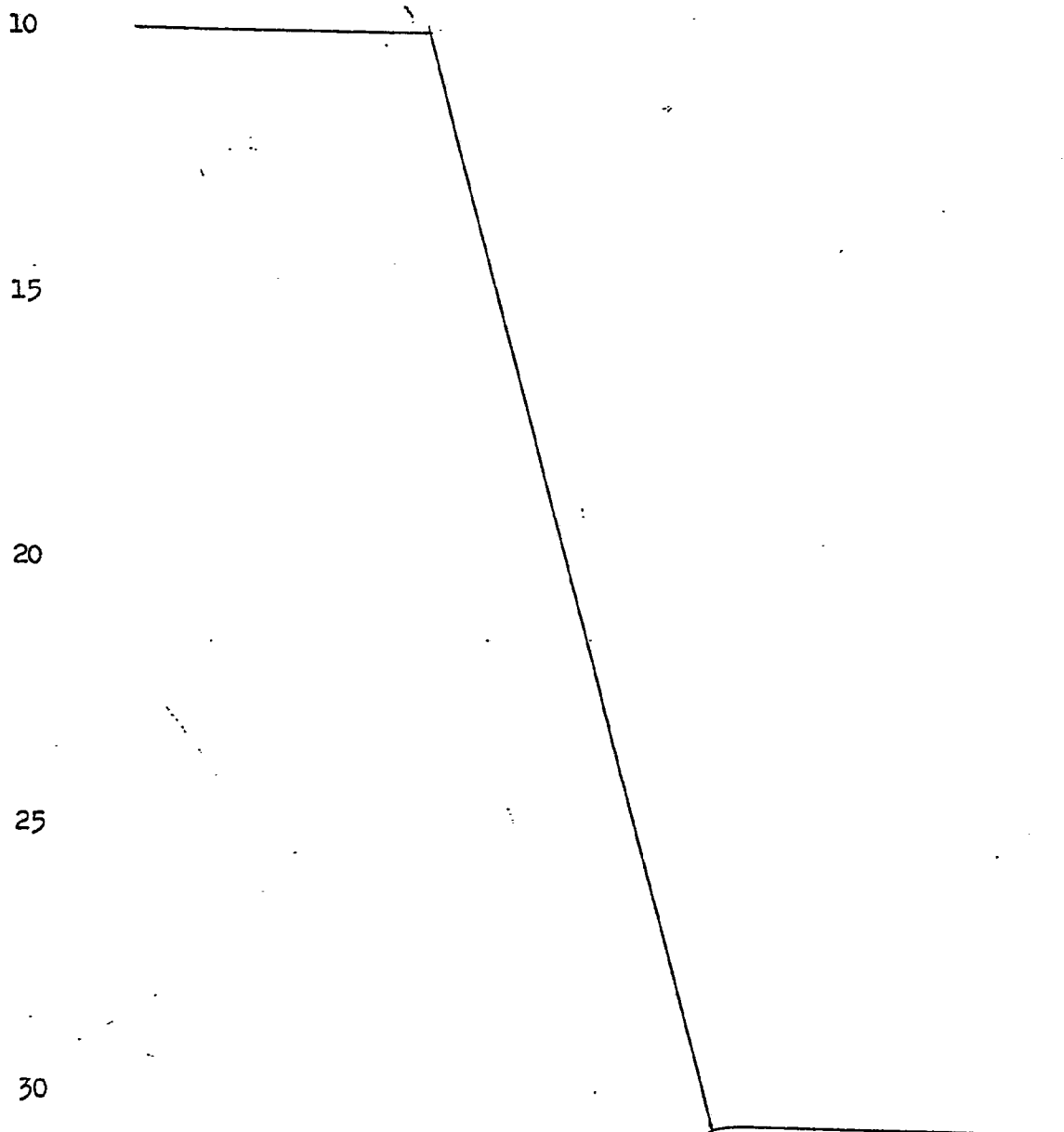


TABLA II

REVESTIM. DE MUESTRA	C ₂ H ₄ :SiH ₄ PROPORCION	REFLEXION DE LA LUZ %		ABSORCION CALOR SOLAR %		TRANSMISION TOTAL CALOR SOLAR %	
		TRANSMISION DE LA LUZ %	REFLEXION DE LA LUZ %	REFLEXION CALOR SOLAR %	ABSORCION CALOR SOLAR %	TRANSMISION CALOR SOLAR %	TRANSMISION TOTAL CALOR SOLAR %
1	0	31	54	38	19	43	49
2	0.22	43	41	28	21	51	58
4	0.17	32	52	37	20	43	49
5	0.44	41	43	30	21	49	56
10	0.67	47	36	25	22	53	60
12	1.10	57	29	20	21	59	66

TABLA II

REVESTIM. DE MUESTRA Nº	$C_2H_4:SiH_4$ PROPORCION	TRANSMISION DE LA LUZ % %	REFLEXION DE LA LUZ % %	RAN EC SC
5 1	0	31	54	43
2	0.22	43	41	51
4	0.17	32	52	43
5	0:44	41	43	49
10	0.67	47	36	53
10 12	1.10	57	29	59

3LA II

DE LA TRANSMISION REFLEXION ABSORCION TRANSMISION TOTAL
RECTA CALOR CALOR SOLAR CALOR SOLAR CALOR SOLAR
SOLAR % % % %

	TRANSMISION RECTA CALOR SOLAR %	REFLEXION CALOR SOLAR %	ABSORCION CALOR SOLAR %	TRANSMISION TOTAL CALOR SOLAR %
	43	38	19	49
	51	28	21	58
	43	37	20	49
	49	30	21	56
	53	25	22	60
	59	20	21	66

Cuando la proporción etileno a silano en el gas es menor de 0,1, no se produce mayor cambio en las propiedades del vidrio revestido comparado con la Muestra 1, producida sin nada de etileno en el gas contentivo de silano.

5 Al aumentarse la cantidad de etileno, hay un aumento estable en la resistencia contra los álcalis medida por el tiempo que precede al momento en que aparece el ataque visualmente, hasta un tiempo de por lo menos 5h 50m, cuando la proporción de etileno respecto a silano es de 1,2:1.

10 El aumento de la proporción de etileno respecto a silano conduce en general a una reducción en el índice de refracción del recubrimiento de silicio y a un consiguiente cambio en las propiedades ópticas del vidrio revestido. Regulando el flujo de etileno con respecto al flujo de silano
15 en nitrógeno, ha sido posible lograr propiedades ópticas predeterminadas, en especial una alta reflectividad, obteniéndose a un tiempo el beneficio de una elevada resistencia a los álcalis aportada por la presencia de etileno en el gas contentivo de silano.

20 En pruebas llevadas a cabo "a la intemperie", en las cuales el vidrio revestido fue expuesto a una atmósfera húmeda, el revestimiento contentivo de silicio de la Muestra 1, la muestra de control o comparación, sobrevivió durante unos 10 días. No hubo cambio visible en el revestimiento de silicio
25 de las Muestras 2 a 12, tras un período de pruebas de seis semanas. Se llevó a efecto la prueba en paquetes de cinco hojas revestidas, cada una de ellas de 300 mm cuadrados, separadas por un material particulado interpuesto y situadas en un receptáculo bajo condiciones atmosféricas en las que se mantuvo
30 la temperatura a 60°C y la humedad relativa a 95 a 100 %.

Los recubrimientos contentivos de silicio producidos por el procedimiento de la invención utilizando etileno, fueron examinados y comparados con los revestimientos de silicio producidos en ausencia de un compuesto donante de electrones. La característica más notable es la de una aparente elevación en el contenido en oxígeno del recubrimiento, que es un descenso en la proporción silicio:oxígeno, resultante del uso de un compuesto donante de electrones. Por lo menos parece que parte del oxígeno del recubrimiento producido de acuerdo con la invención está presente en una forma diferente a la del oxígeno presente en los recubrimientos hechos en ausencia de un compuesto donante de electrones. Este oxígeno es aparentemente responsable de un cambio en las posiciones e intensidades máximas de los electrones de silicio tal como se ha observado por parte de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Por ejemplo, cuando se usa una alta proporción de etileno, el máximo principal de silicio (2p) se observa claramente a 102,0eV frente a los picos máximos de 103,3eV y 99,4eV atribuidos al metal silicio y al silicio oxidado, respectivamente (véase G.D. Wagner, Faraday Discussions of the Chemical Society, 60, 1975, 296).

La resistencia a los álcalis del recubrimiento parece estar asociada a la alta proporción de oxígeno del mismo, que, al igual que la resistencia a los álcalis, parece elevarse con el aumento en la proporción del compuesto donante de electrones respecto al silano en el gas.

El análisis mostró que iones tales como de sodio, calcio y magnesio, pueden estar presentes en el recubrimiento y su distribución dentro de la superficie del vidrio y del recubrimiento depende de la proporción etileno:silano, y que los

cambios en las distribuciones reflejan cambios en la distribución y estado del oxígeno en el recubrimiento.

5 Al ir aumentando el contenido en etileno del gas contentivo de silano, fue reduciéndose progresivamente el índice de refracción del recubrimiento. Consiguientemente, se produjo un progresivo descenso tanto en la reflexión luminosa como en la reflexión del calor solar. Esto no fue acompañado de ningún aumento importante en absorción óptica por los recubrimientos de silicio, de modo que toda reducción en la reflexión quedó acompañada de un aumento en la transmisión de la luz y del calor solar. El cambio en el índice de refracción tuvo lugar sin cambio alguno sustancial en el grueso del recubrimiento, según representado en la Tabla I.

10 En otra serie de experimentos, se produjo un vidrio claro sosa-cal-sílice sobre un baño de metal fundido y se revistió de un recubrimiento contentivo de silicio, mediante el procedimiento de la invención, recubrimiento que mostró ser sorprendentemente resistente al ataque alcalino.

20 Se recubrió el vidrio cerca del extremo de salida de la estructura del tanque que contenía el baño de metal fundido, donde la temperatura del vidrio era de entre 600 y 650°C. Los resultados obtenidos aparecen en las Tablas III y IV.

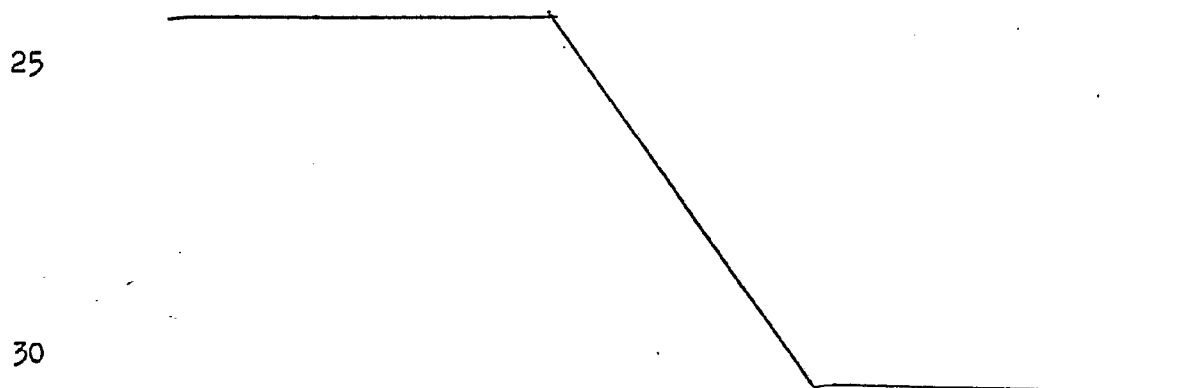


TABLA III

MUESTRA	Flujo total de gas (litro/min.)	GAS % en vol		C ₂ H ₄ :SiH ₄ Proporción	λ R max (nm)	Índice de refracción	Grueso de recubri- miento (nm)	Resistencia a los álcalis		
		N ₂	H ₂							
15	140	0	4.6	92	3.4	0	400	3.36	30.0	18 s
16	180	0.6	5.2	91.6	2.6	0.11	455	3.18	35.8	45 s
17	180	1.1	6.0	91.5	1.4	0.18	460	3.29	35.0	5 min
18	180	1.1	5.4	91.4	2.1	0.20	-	-	-	5 min 30s
19	180	2	6.9	91.1	0	0.29	480	3.23	37.2	30 min

TABLA III

5

10

MUESTRA	Flujo total de gas (litro/min.)	GAS % en volumen		
		C_2H_4	SiH_4	N_2
15	140	0	4.6	92
16	180	0.6	5.2	91.6
17	180	1.1	6.0	91.5
18	180	1.1	5.4	91.4
19	180	2	6.9	91.1

ABLA III

SiH ₄	% en volumen		C ₂ H ₄ :SiH ₄ Proporción	λ _R max (nm)	Indice de refracción	Grueso de recubri- miento (nm)	Resistencia a los álcalis
	N ₂	H ₂					
4.6	92	3.4	0	400	3.36	30.0	18 s
5.2	91.6	2.6	0.11	455	3.18	35.8	45 s
6.0	91.5	1.4	0.18	460	3.29	35.0	5 min
5.4	91.4	2.1	0.20	-	-	-	5 min 30s
6.9	91.1	0	0.29	480	3.23	37.2	30 min

En la Tabla IV mostraremos algunas propiedades ópticas de estas Muestras.

TABLA IV

<u>Muestra</u>	<u>Reflexión luz %</u>	<u>Transmisión luz %</u>
5 15	51,5	32,0
16	51,8	29,1
17	54,3	27,2
18	-	-
19	54,9	27,0

10 Los espacios en blanco de las Tablas III y IV indican que no se midieron los valores durante los experimentos.

15 Se descubrió, con sorpresa, que cuando se utiliza etileno para mejorar la resistencia contra los álcalis de los recubrimientos de silicio producidos sobre vidrio plano sustentado sobre un baño de metal fundido, el gas etileno tiene como efecto paliar las aparentes discontinuidades en el recubrimiento resultantes del depósito de pequeñas partículas contentivas de metal sobre la superficie del vidrio.

20 Se llevaron a efecto experimentos similares con vidrio laminado de composición sosa-cal-sílice, a una temperatura de 600°C y los resultados, tal como se indica en la Tabla V, muestran una durabilidad similar del recubrimiento de silicio cuando se somete a la prueba de resistencia a los
25 álcalis por contacto con NaOH 1 Normal a 90°C. Se ajustaron los grados de flujo de etileno y silano en su gas portador para producir propiedades ópticas predeterminadas mediante variación de la proporción etileno:silano, determinándose con ello el índice de refracción del recubrimiento.

30 Pueden emplearse otros silanos que se descompongan

sobre vidrio caliente, al llevar a efecto la invención, por ejemplo silanos superiores tales como disilano o trisilano, o silanos sustituidos, tales como clorosilanos, que se emplean generalmente en presencia de hidrógeno.

5 Estos resultados prueban que es preferible que cuando se utiliza etileno como compuesto donante de electrones, la proporción de etileno respecto a silano en el gas sea de entre 0,1 y 2,0. Más particularmente, la proporción de etileno respecto a silano en el gas será de entre 0,2 y 0,5.

10 La composición gaseosa preferida empleada en estos experimentos se ha podido comprobar que es un gas contentivo de silicio que comprende de 1 a 7 % en volumen de monosilano (SiH_4), 0,5 a 6 % en volumen de etileno (C_2H_4), y opcionalmente, hidrógeno (H_2), siendo el resto nitrógeno (N_2).

15 El índice de refracción de los recubrimientos reflectantes y resistentes a los álcalis producidos, se ha comprobado que está comprendido entre los límites de 2,5 y 3,5, más particularmente 3,1 más/menos 0,3.

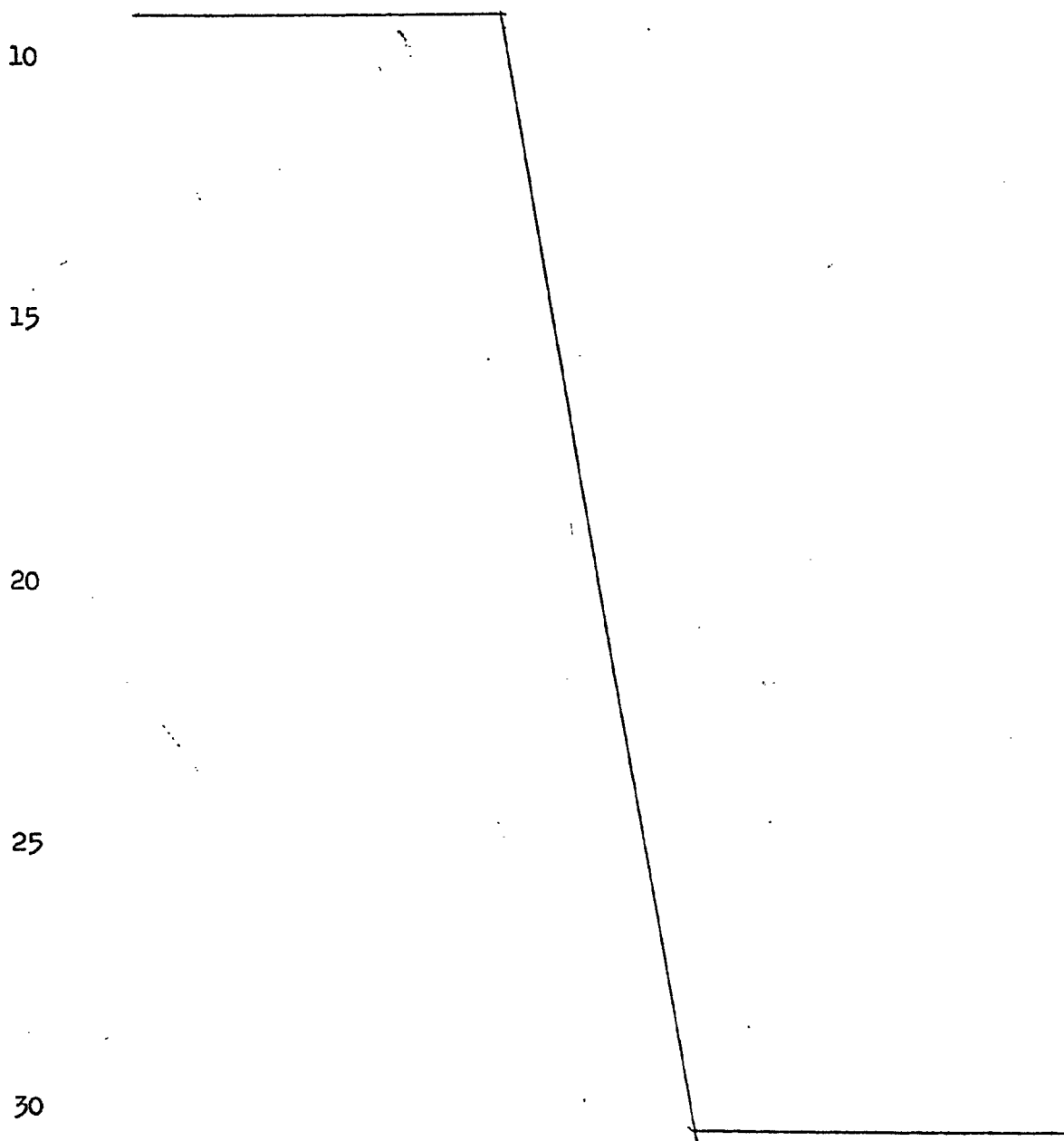
20 Se han utilizado otros compuestos donantes de electrones como constituyente del gas contentivo de silicio. Otras olefinas que se pueden emplear son butadieno (C_4H_6) y penteno (C_5H_{10}).

25 El compuesto donante de electrones puede ser un hidrocarburo acetilénico. Se empleó acetileno como un constituyente del gas. Se puede utilizar asimismo un hidrocarburo aromático como constituyente donante de electrones, del gas, por ejemplo benceno (C_6H_6), tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$) o xileno ($\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_3)_2$).

30 Otros aditivos para el gas contentivo de silano, que se ha comprobado resultan efectivos como donantes de electro-

nes, que imparten resistencia contra el ataque alcalino al recubrimiento, son derivados olefínicos, por ejemplo difluoroetileno ($C_2H_2F_2$), y amoníaco (NH_3).

5 En la Tabla VI figuran algunos ejemplos del uso de estos otros compuestos donantes de electrones. Todos los recubrimientos producidos tenían una resistencia a los álcalis comparable a los producidos según queda descrito más arriba, con etileno como donante de electrones.



TA 31A V

Muestra	$C_2H_4:SiH_4$ Proporción	Índice de refracción	Grueso del recubrimiento (nm)	Transmisión de la luz (%)	Reflexión de la luz (%)	Resistencia a los álcalis
20	0	3.15	32.5	31.9	48.1	18 s
21	0.33	3.09	33.2	31.2	47.0	7 min
22	0.36	3.07	34.6	30.0	47.9	20 min
23	0.45	2.78	36.4	40.8	38.7	50 min

TABLA V

<u>Muestra</u>	<u>C₂H₄:SiH₄</u> <u>Proporción</u>	<u>Indice de</u> <u>refracción</u>	<u>Grueso del</u> <u>recubrimiento (nm)</u>	<u>Tran</u> <u>la luz</u>
20	0	3.15	32.5	31.9
21	0.33	3.09	33.2	31.2
22	0.36	3.07	34.6	30.0
23	0.45	2.78	36.4	40.8

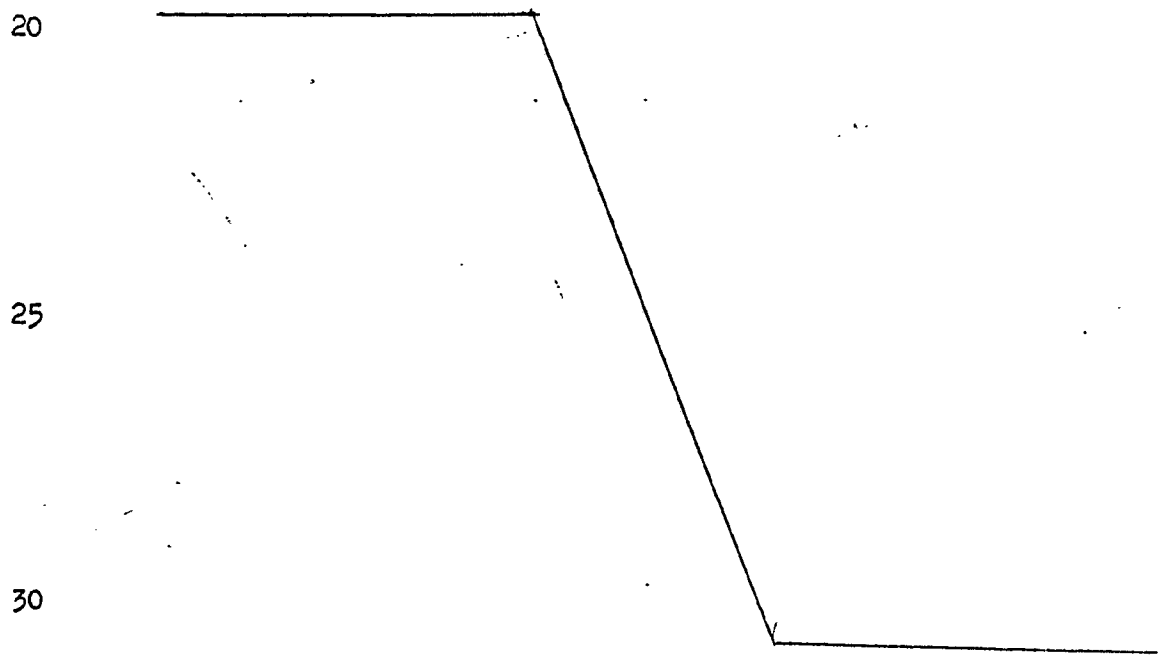
5

TA B L A V

<u>Ento (nm)</u>	<u>Transmisión de la luz (%)</u>	<u>Reflexión de la luz (%)</u>	<u>Resistencia a los álcalis</u>
5	31.9	48.1	18 s
2	31.2	47.0	7 min
6	30.0	47.9	20 min
4	40.8	38.7	50 min

TABLA VI

	Donante de electrones	Temp. °C	Porcentaje en volumen de gas			Donante: SiH ₄ Proporción	
			Donante SiH ₄	N ₂	H ₂		
5	acetileno C ₂ H ₂	605	0,4	0,33	90,27	9	1,2:1
	butadieno C ₄ H ₆	580	0,24	0,32	90,44	9	0,75:1
10	amoníaco NH ₃	680	1,3	0,3	89,4	9	4,5:1
	amoníaco NH ₃	620	0,7	0,63	89,67	9	1,1:1
15	difluoro-etileno C ₂ H ₂ F ₂	605	0,55	0,63	89,82	9	0,85:1
	benceno C ₆ H ₆	612	0,32	0,64	90,04	9	0,5:1



Es muy conveniente emplear un compuesto que sea gaseoso a la temperatura ambiente, por lo que se prefiere utilizar un compuesto olefínico o acetilénico que contenga 2 a 5 átomos de carbono, si bien pueden emplearse compuestos contentivos de más de 5 átomos de carbono, siempre que sean gaseosos por debajo de la temperatura de descomposición del silano.

También es aplicable la invención al revestimiento de cualquier vidrio de silicato de metal alcalino o vidrio de silicato de metal alcalino-térreo.

En otro experimento, se calentó un substrato de vidrio de borosilicato a 600°C, y se hizo pasar sobre la superficie del vidrio una mezcla gaseosa que contenía 1 % en volumen de monosilano, 1,25 % en volumen de etileno, 10 % en volumen de hidrógeno y 87,75 % en volumen de nitrógeno. Se obtuvo un recubrimiento de silicio, reflectante, que al ser sumergido durante más de tres horas en hidróxido sódico 1 Normal, a 90°C, no mostró señales visibles de ataque.

Se ha hallado también que el uso de una proporción de etileno respecto al silano superior a 2,5, por ejemplo una proporción de 5, da como resultado la formación sobre el vidrio de un recubrimiento de silicio resistente a los álcalis con muy buena resistencia a la abrasión. Tales recubrimientos no poseen la alta reflectividad a la luz visible que tienen las muestras arriba descritas, y pueden incluso ser transparentes a la luz visible.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

1

REIVINDICACIONES

1. - Mejoras introducidas en un procedimiento para revestir vidrio con un recubrimiento contentivo de silicio, comprendiendo dicho procedimiento: hacer pasar
5 el vidrio por una estación de revestimiento mientras la temperatura del vidrio es de por lo menos 400°C, y liberar el gas contentivo de silano junto a la superficie del vidrio a una presión sensiblemente constante, a través de tal superficie del vidrio y bajo condiciones no
10 oxidantes, de modo que la pirólisis del silano deposite un recubrimiento contentivo de silicio sobre la superficie del vidrio, caracterizadas dichas mejoras porque, para impartir una resistencia predeterminada a los alcalis, al recubrimiento contentivo de silicio, el gas contentivo
15 de silano incluye una proporción de un compuesto gaseoso donante de electrones que confiere dicha resistencia a los alcalis.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el gas contentivo de silano comprende nitrógeno como gas portador y hasta el 6% en volumen de un compuesto donante de electrones.
20

3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el gas contentivo de silano comprende monosilano en nitrógeno como gas portados y hasta un 6% en
25 volumen de una olefina gaseosa.

4.- Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas porque la olefina es etileno.

5.- Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque la olefina es etileno y porque la proporción de etileno respecto al silano en el gas es de entre
30

1 0,1 y 2,0.

6.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque la proporción entre el etileno y el silano en el gas es de entre 0,2 y 0,5.

5 7.- Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque el gas contentivo de silano comprende de un 1 a un 7 % en volumen de monosilano, 0,5 a 6 % en volumen de etileno, y potestativamente una proporción de hidrógeno, siendo el resto nitrógeno.

10 8.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque el gas contentivo de silano comprende de 0,3 a 7 % en volumen de monosilano, de 0,2 a 6 % en volumen de compuesto gaseoso donante de electrones, y opcionalmente, una proporción de hidrógeno, siendo el resto ni
15 trógeno.

9.- Mejoras según las reivindicaciones 7 u 8, caracterizadas porque el gas contentivo de silano comprende hasta un 10 % de hidrógeno.

20 10.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque el compuesto donante de electrones es un hidrocarburo acetilénico.

11.- Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas porque el hidrocarburo acetilénico es acetileno.

25 12.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque el compuesto donante de electrones es un hidrocarburo aromático.

13.- Mejoras según la reivindicación 12, caracterizadas porque el hidrocarburo es benceno.

30 14.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque el compuesto donante de electrones es amo-

1 niaco.

15.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el gas contentivo de silano incluye una proporción de un compuesto gaseoso donante de electrones que produce un recubrimiento que tiene un índice de refracción de entre 2,5 y 3,5 y una resistencia a los alcalis tal que no muestra signos de deterioro a simple vista tras inmersión en hidróxido sódico 1 Normal a 90°C durante por lo menos 60 segundos.

10 16.- Mejoras según la reivindicación 15, caracterizadas porque el recubrimiento es tal que un 30 % de la luz procedente de una fuente luminosa C, C.I.E. incidente sobre la cara revestida del vidrio, se refleja.

15 17.- Mejoras según las reivindicaciones 15 ó 16, caracterizadas porque el índice de refracción del recubrimiento es de entre 2,8 y 3,4.

18.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizadas porque el vidrio es un vidrio sosa-calsíllice.

20 19.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de invención que se solicita por: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN PROCEDIMIENTO PARA REVESTIR VIDRIO.

25

30
