

transmisión ultra-violeta, y se hizo una tentativa para hacer más cantidad del mismo vidrio. Inesperadamente se halló que la nueva fusión tenía una absorción ultra-violeta más elevada que la pieza de muestra. Se decidió que la diferencia se debía al hecho de que la muestra había sido fundida en un crisol de grafito, en tanto que la nueva fusión había sido fundida en un crisol de arcilla.

Por lo tanto, las nuevas fusiones se hacían en grafito y algunas eran satisfactorias en la transmisión ultra-violeta en tanto que otras no lo eran. Un estudio de las condiciones bajo las cuales esas fusiones se hicieron dió motivo a la creencia de que los vestigios de sales férricas causaban la absorción, porque cuando el vidrio no estaba debidamente reducido era transparente a la ultra-violeta. Cuando se hacían mayores fusiones se halló también que la absorción y la condición de las fusiones era tal que no podían estar presentes las sales férricas. Después de muchas preparaciones resultó ser evidente que el óxido de titanio estaba presente en los vidrios, por la pequeña corrosión de los recipientes de porcelana, y que eso causaba la segunda fuente de dificultades.

Entonces se concibió la idea de que la absorción de la luz ultra-violeta en muchos tipos de vidrios se debía a los óxidos de titanio y férrico, y ese descubrimiento ha sido confirmado por muchas fusiones de pruebas hechas con diferentes tipos de vidrio. Se procedió a hacer nuevos trabajos con el objeto de determinar la posibilidad de obtener como artículo de comercio y no como experimento de laboratorio, vidrios lo suficientemente libres de esas sales. Las dificultades de eso se comprenderán cuando se sepa que la presencia en ciertos vidrios de las sales férricas en cantidades que varían con la composición del vidrio de .020% a .055%, o en ciertos vidrios .050% de una sal de titanio, evitaba la transmisión de los rayos apreciablemente más cortos de 300 milimicrones en vidrios que tenían un espesor de 4 mm., y que más o menos el hierro era generalmente contenido en los materiales de montones

y que las sales de titanio y de hierro están siempre presentes en los refractorios de arcilla en los cuales se funde el vidrio . Aún los crisoles de porcelana contienen hasta .6% de óxido de titanio y .1% de óxido férrico. Esos hornos refractorios son atacados por los vidrios derretidos con los cuales se contaminan.

Cantidades mucho más pequeñas de sales férrica y de titanio evitan la transmisión de las ondas más cortas. Por lo tanto, en los vidrios en que .020% de óxido férrico, ó .05% de sales de titanio transmiten ondas de 300 milimicronos ó más, los por cientos respectivos tienen que ser reducidos a .015 y .004 con el objeto de transmitir rayos tan cortos como de 250 milimicronos.

Los valores para los límites de la transmisión ultra-violeta que se usan en la presente, fueron obtenidos por medio de un espectrografo de cuarzo, obteniendo espectrograma de la transmisión de cada vidrio en las chapas Banner X (negativos) con las exposiciones de 10 segundos para un arco de hierro, 110 voltios a 6 amperios. La rendija en el espectrografo fué colocada de tal modo que las líneas de hierro en 215 milimicronos apenas eran visibles en la placa que fué expuesta por 10 segundos al arco libre.

Como ejemplos específicos de vidrios que tienen una elevada transmisión ultra-violeta y que están dentro de la presente invención se dan a continuación los siguientes:

Vidrios de fosfatos - Como aparece arriba indicado, un vidrio de fosfato suministrado en el punto de comienzo de la investigación y el cual ha sido más completamente estudiado que cualquiera otro, tanto por ese motivo así como por la solubilidad bastante elevada en el agua de la sal original, lo que facilitaba la purificación, así como también la estabilidad relativamente elevada del vidrio hecho con el mismo.

Se empleó como materia primera el fosfato monocalcio químicamente puro, y los análisis del fabricante de los dos lotes de ese fosfato mostraban la siguiente concentración de impurezas:



Fe.	.005%	.001%
Sulfatos	.05	.03
Cl.	.005	.002
As.	Vestigios	
Mg.	--	.005
Ba.	--	.001

Ya sea o no que esos análisis para el hierro eran correctos, los materiales contienen demasiado óxido férrico para el vidrio resultante, en espesores de 4 mm., para transmitir rayos más cortos de 310 milimicronos cuando se funde bajo las condiciones usuales oxidantes. Cuando se derrite y se trata con un agente reductor tal como hidrógeno o un compuesto de carbono los vidrios transmiten por lo menos hasta 217 milimicronos, y se obtuvieron indudablemente mayores, siempre que no se hallan introducido impurezas durante la fusión.

A pesar de las ventajas arriba mencionadas del fosfato monocalcio resultó ser muy difícil reducir notablemente el contenido de hierro de fosfato mono calcio químicamente puro con resultados satisfactorio. Es mucho más fácil mantener el contenido de hierro tan bajo como pueda obtenerse, reducirle, a una condición ferrosa durante la fusión, y también evitar su oxidación durante el tratamiento subsiguiente.

El receptáculo o crisol en el cual se hizo la fusión es otro factor importante. Generalmente los crisoles de arcilla no son útiles debido al hecho de que aunque la corrosión del vidrio de fosfato es ligera, sin embargo, bastantes óxidos de titanio y férrico se introducen para producir la absorción. La reducción del óxido de titanio es algo difícil y de muy poco uso. Los crisoles de porcelana pueden usarse para pequeñas fusiones si se toma el cuidado de controlar la temperatura de la fusión que debe ser uniforme para disminuir lo más posible la convención, y no debe ser más elevada que la necesaria. Los recipientes de grafito no pueden usarse para nada, excepto para fusiones muy pequeñas debido a la reducción excesiva. Después de un cierto periodo de contacto entre el vidrio de fosfato y el grafito, el pentóxido de fósforo es reducido, volatilizandose como fósforo libre y quemándose en la atmósfera otra vez a pen-

tóxido de fósforo. El aumento en el contenido de cal se debe a esa pérdida y produce un vidrio opalino, o un vidrio claro con rayas opalinas, blancas, ambar o aún anaranjadas. En el caso de fosfatos reducidos el platino está fuera de toda cuestión. Los mejores resultados se han obtenido en los crisoles de cuarzo fundido.

La exposición excesiva al aire del vidrio reducido derretido, debe ser evitada, debido a la re-oxidación del hierro ferroso. El tiempo que se requiere para el procedimiento usual de fundir, sin embargo, no es objeccionable.

Para la producción de un vidrio fosfato se prefiere preparar un montón que consista de 98.5% de fosfato mono calcio y 1.5% de azúcar y fundir éso en un horno refractario, que esté substancialmente libre de óxidos de titanio y férrico, tal como el cuarzo fundido a la temperatura de 1225 grados Centigrado, con preferencia en un crisol tapado. El azúcar actúa como agente reductor, pero se ha hallado que más del 2% ó 3% de la azúcar tiende a producir la opacidad. El vidrio derretido puede ser templado y recibir la forma de cualquier modo que se desee, ya sea laminándole o pasándole directamente en un horno templador, o por fundición en un molde con preferencia de grafito previamente calentado a la temperatura de como 375 grados Centigrado, y transfiriéndole a un horno templador cuya temperatura sea de como 440 grados Centigrado, tan pronto como la fundición esté rígida. Si el molde se calienta más allá de 500 grados Centigrado, entonces podrá ocurrir el pegamento, en tanto que si su temperatura es menor de 300 grados Centigrado el vidrio podrá enfriarse demasiado rápidamente. En ciertos casos es preferible usar un molde aislado y calentado eléctricamente y dejar que el vidrio se enfrie lentamente allí hasta que llegue a como 125 grados Centigrado, *o* entonces es sacado y se le deja enfriar en el aire.

En un vidrio producido de la manera arriba descrita, el contenido de óxido férrico debe ser de .020% ó menos, y el contenido de óxido de titanio debe ser de .050% ó menos para

obtener la transmisión a 300 milimicronos, y .015% y .004% respectivamente para obtener transmisión a 250 milimicronos. Si se añade el ácido bórico al vidrio arriba indicado, en cantidades hasta de 10% del vidrio total, la estabilidad es notablemente aumentada sin ningún efecto deletéreo en la transmisión ultra-violeta o color visible.

Vidrios de silicato - Los siguientes son ejemplos de vidrios de silicato dentro del alcance y significación de la presente invención:


	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
SiO ₂	50	50	68	30	58	68
B ₂ O ₃	40	40	10	49	22	
K ₂ O	10					
Na ₂ O		10	12	21	20	20
ZnO			10			
CaO						12
Transparente a ondas por lo menos tan cortas como	248 <i>μμ</i>	248 <i>μμ</i>	248	217 <i>μμ</i>	227 <i>μμ</i>	237 <i>μμ</i>

Los vidrios A y B se hicieron tan bajos en silicio de modo que: (1) el menos hierro posible pudiese introducirse, y (2) se obtuviese un vidrio fluido que pudiese ser más fácilmente reducido por medio del hidrógeno. Se usó la arena común molida y el montón fué derretido en un crisol de porcelana y reducido por burbujas de hidrógeno a través de la fusión y por 15 minutos. La reducción de los silicatos es más difícil que la reducción de los boratos y fosfatos. El carbono es objeccionable debido a su tendencia de producir un tinte de ambar, y el pasaje de un gas reductor a través de la fusión toma mucho más tiempo debido a una viscosidad aumentada. El mayor tiempo significa mayor contacto con el crisol y se aumentan las probabilidades de obtener el óxido de titanio por medio de la corrosión.

El vidrio C fué reducido por medio de carborundum pulverizado que fué tratado con ácido hidroclicórico para eliminar el

hierro. La arena fué finamente molida y también tratada con ácido hidroclicórico reduciendo el contenido de óxido de .02% a .01%.

Los vidrios D, E y F, eran fusiones de 5 gramos en crisoles de platino. El silicio usado fué arena molida especialmente purificada convirtiéndola en fluorido de silica y descomponiendo éste último con agua. No fué necesaria la reducción especial durante la fusión. El vidrio F es una composición de vidrio típica de cal y de sosa.

76
A circular stamp from the U.S. Patent Office, Department of Commerce, is located on the left side of the page. The stamp features a central emblem and the text 'U.S. PATENT OFFICE' and 'DEPARTMENT OF COMMERCE' around the perimeter. The number '76' is written vertically next to the stamp.

Aparentemente la cantidad de óxido férrico y de titanio que puede estar presente sin afectar la transmisión ultra-violeta aumenta con el contenido de silicio de esos vidrios. Como caso especial se debe hacer notar que cierto vidrio boro-silicato de elevado contenido de silicio es transparente a 300 milimicronos, si el contenido de óxido férrico no excede de .055%, pero esa transparencia no se obtiene en el vidrio de cal cuando el contenido de óxido férrico no excede de .025%, & el óxido de titanio no excede de .1% a .2%.

En todos los vidrios anteriores el ácido bórico fué obtenido por la re-cristalización del ácido bórico, y la potasa, sosa, cinc y cal eran materiales comerciales químicamente puros.

El ácido bórico comúnmente usado como material de montón, sin tratamiento no es adecuado para los vidrios de transmisión ultra-violeta, pero reduciendo debidamente el hierro en ese material, tanto el vidrio sencillo de ácido bórico y los vidrios de borato que contengan hasta 30% de sosa y transparentes a longitudes de ondas de 217 milimicronos, se han hecho.

El cuarzo fundido que por mucho tiempo se sabe que posee una transmisión ultra-violeta elevada es difícil de fundirse y por lo tanto, muy costoso. Se ha creído que la adición de alcali para reducir la temperatura de fusión intervendría con su transmisión ultra-violeta como era la creencia general de que los alcalies de por sí eran absorbentes de los rayos ultra-violeta. Al contrario, como ha podido demostrarse por los ejemplos anteriores, los vidrios que contienen alcali pueden

hacerse transparentes a los rayos ultra-violeta, y la transparencia de los cuarzos fundidos se cree que se debe en primer lugar al hecho de que es derretido a una elevada temperatura, generalmente en moldes de grafito. Esas condiciones son generalmente indicadoras en todos los vidrios a una reducción del hierro tal como pueda estar presente en la materia primera, a una condición ferrosa. Es muy sabido que la transmisión ultra violeta de los vidrios de cuarzo que se usan en las lámparas de vapor de mercurio, disminuye con el uso y las investigaciones indican que eso se debe a la re-oxidación del hierro ferroso bajo la acción de los rayos más cortos. Si el contenido de titanio y hierro de la materia primera son reducidos al mínimo, entonces se evitará esa re-oxidación y la transmisión ultra-violeta permanecerá virtualmente constante.

Las investigaciones demuestran que si las reglas anteriores con respecto al contenido de titanio y de hierro son observadas, muchos de los óxidos comunes, excepto el óxido de plomo pueden usarse en proporciones substanciales (como en los vidrios C y F) sin detrimento a la transmisión ultra-violeta.

Añadiendo cantidades apreciables a los óxidos de níquel, cobalto, cromo, vanadio y uranio, al vidrio de fosfato de calcio arriba indicado, se producirán vidrios de colores que transmitirán hasta por lo menos 300 milimicronos. Los siguientes son ejemplos de vidrios de colores que pueden hacerse añadiendo los óxidos anteriores al montón para el vidrio de fosfato de calcio, como se ha indicado más arriba:

Color visible. Oxido añadido. Vidrios que tienen un espesor de aproximadamente 4mm. transmiten ultra-violeta a:

Azul	.2%	Co ₃ O ₄	235 <i>pp</i>
"	1.0%	"	238 "
"	5.0%	"	248 "
Verde	.25%	Cr ₂ O ₃	246 "
"	1.0%	"	257 "
"	1.0%	U ₂ O ₃	280 "
"	.5%	V ₂ O ₃	292 "
Amarillo	.5%	NiO	242 "
"	1.0%	"	248 "

En los vidrios anteriores se usaron óxidos purificados, pero no se pueden usar óxidos no purificados, siempre que los óxidos de titanio y férrico estén presentes en el vidrio resultante, no excedan las cantidades arriba indicadas. Un agente reductor, tal como el azúcar estaba presente en cada uno de esos montones.

Añadiendo dos o más de los óxidos anteriores al vidrio de base, el vidrio resultante transmitirá la parte del espectro que no es absorbida por cualquiera de los óxidos separadamente. Por ejemplo, si el cobalto y el níquel se añaden al vidrio de base de fosfato de calcio, en la proporción de 3% de cobalto y de 1% de níquel, el vidrio resultante absorberá toda la luz visible excepto el rojo extremo, y transmitirá sin ninguna alteración la ultra-violeta.

Generalmente hablando, la adición de los óxidos anteriores a otros vidrios de base del tipo arriba indicados en la presente memoria descriptiva, producirá los mismos colores que aparecen indicados en los ejemplos específicos anteriores, pero la adición de uranio a un vidrio silicato imparte un vidrio amarillo. El óxido crómico absorbe una banda en el ultra-violeta de 315 milimicronos a 280 milimicronos, variando el limite hasta cierto punto con la concentración del óxido crómico.

La palabra "fusión" tal como se usa en la presente, significa tanto la aplicación del calor a las materias primeras hasta que la masa se aproxime a la homogeneidad así como el mantenimiento de la masa en la condición fundida.

De las cifras anteriores podrá verse que el óxido férrico es más detrimental a la transmisión alrededor de 300 milimicronos, y el titanio a la transmisión de longitudes más cortas. Si el óxido férrico y el óxido de titanio están presentes en el mismo vidrio, entonces los por cientos máximos permitidos y arriba indicados para cada una de esas impurezas separadamente tienen que ser correspondientemente reducidos con el objeto de producir la misma transmisión.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente Patente:

1 - Un método de producir un vidrio, que en espesores de 4 milímetros es transparente a ondas de luz más cortas de 300 milimicronos, caracterizado por la reducción de la cantidad de impurezas de hierro presentes en la materia primera, con preferencia a menos de .055% y fundir dicho material bajo condiciones no oxidantes.

2 - Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por la reducción de la cantidad de las impurezas de titanio en la materia primera, sometiendo la materia antes de su asentamiento final a las condiciones reductoras.

3 - Un método de acuerdo con la reivindicación 1, especialmente para hacer un vidrio de fosfato o de fosfato de calcio, en el cual la materia primera es fundida con un agente reductor con preferencia el azúcar o carborundum pulverizado libre de su contenido de hierro, en un recipiente o crisol compuesto de un material substancialmente libre de óxido de hierro y titanio.

4 - Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, de producir cuarzos fundidos, caracterizado por la reducción de la cantidad de impurezas de hierro presentes en el silicio no fundido, de modo que la transmisión ultra-violeta del cuarzo producido no cambiará apreciablemente durante el uso.

5 - Un vidrio que en el espesor de 4 milímetros es transparente a las ondas de luz más cortas de 300 milimicronos, caracterizado por el hecho de que su contenido de óxido férrico es pequeño, con preferencia menos de .055%.

6 - Un vidrio de acuerdo con la reivindicación 5, que contiene proporciones substanciales de por lo menos tres constituyentes, por ejemplo; silicio, sosa y cal, o silicio, óxido bórico y potasa, o silicio, ácido bórico y sosa, o silicio, óxido bórico, sosa y óxido de cinc.

7 - Un vidrio de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que es un vidrio de fosfato o de fosfato de calcio.



8. - Un vidrio de acuerdo con las reivindicaciones 5,6, ó 7, que tiene un contenido pequeño de óxido de titanio, con preferencia menos de .004%.

9. - Un vidrio de acuerdo con las reivindicaciones 5,6, 7, ú 8, que contiene uno o más óxidos colorantes, por ejemplo, óxidos de cobalto, cromo, uranio, vanadio y níquel.

10.- El vidrio mejorado transparente a los rayos ultra-violeta y el método de fabricarlo, substancialmente como se ha descrito más arriba y para el propósito especificado.

11. - Mejoras en las sustancias transparentes a la luz ultra-violeta.

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

Esta Memoria, consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid 7 de Julio de 1926.

P. A.



