



179604

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

179604  
179604  
179604

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E            D E            I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de RAYO CORPORATION OF AMERICA, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N. Y. Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA ENQUELESTAR VIDRIO".

- 0 -

Este invento se refiere al arte de quitar parte de los componentes de una superficie de vidrio de manera que se forme una zona de superficie muy delgada que tenga ciertas propiedades ópticas deseables. Como aparece que la superficie de vidrio tratada queda con una red de sílice que tiene

5



1796 04

huecos entre las moléculas, el procedimiento puede llamarse de esquelotización. El propósito primario del tratamiento es dotar al vidrio de propiedades reductoras de la reflexión.

Antes de este invento, se han discurrido procedimientos para formar capas superficiales esquelotizadas sobre superficies de vidrio con el fin de reducir la reflexión de la luz que incide sobre ellas. Estos procedimientos dependían de tratar el vidrio en el vapor que surgía de una solución de tratamiento. Han producido películas no reflectoras satisfactorias, pero el controlarlas para producir películas con cierto índice deseado de refracción era muy difícil y en los resultados influían grandemente los cambios de temperatura las corrientes de convección etc.

Un objeto del presente invento es ofrecer un método perfeccionado de proveer una superficie de vidrio esquelotizada con propiedades reductoras de la reflexión empleando una solución en la que se sumerge el vidrio para el tratamiento.

Otro objeto es ofrecer un procedimiento perfeccionado de dotar a una superficie de vidrio de una película esquelotizada que tiene propiedades reductoras de la reflexión en el cual la solución de tratamiento empleada tiene un contenido de sílice en exceso cuidadosamente controlado.

Otro objeto es ofrecer un procedimiento perfeccionado de controlar la potencia de una solución empleada para disponer una película esquelotizada en una superficie de vidrio.

Otro objeto es ofrecer un método perfeccionado



179604

de controlar el índice de refracción de una película esquelétizada sobre vidrio.

Otro objeto es mantener una solución de tratamiento para vidrio esquelétizado durante largos periodos de tiempo.

5

Otro objeto es ofrecer un procedimiento perfeccionado para dotar a una superficie de vidrio de una película esquelétizada, en el cual se obtengan resultados más uniformes.

10

Otro objeto es ofrecer un método perfeccionado de limpiar el vidrio al que se ha de aplicar una película por el presente procedimiento.

Estos y otros objetos serán más visibles por la siguiente descripción hecha con relación a los dibujos adjuntos, en los cuales:

15

La figura 1 es un gráfico que muestra el cambio de la solubilidad de sílice por mol de  $H_2SiF_6$  que toma ácido 1.25 molar como punto de referencia cero.

20

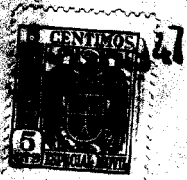
La figura 2 es un gráfico que muestra el cambio de potencia requerido después de diluir varias concentraciones de ácido fluorosilícico a 1.25 molar, para ajustarlas al tratamiento de vidrio de ventanas de Libbey-Owens-Ford.

La figura 3 es un gráfico que muestra cómo varía el porcentaje de reflexión con la potencia de la solución de tratamiento.

25

La figura 4 es un gráfico que muestra los efectos de la temperatura sobre la solubilidad de la sílice a diversas concentraciones de ácido fluorosilícico.

La figura 5 es un gráfico de porcentaje de refle-



1796 04

ción originaria trazado contra el tiempo de tratamiento obtenido tratando vidrio de placas de Pittsburgh con una solución de tratamiento de sílice disuelta en ácido fluorosilícico 1.4 molar a 55°C.

5 En general el método del presente invento comprende preparar una solución de ácido fluorosilícico sobresaturada de sílice en la medida de unas 0 a 3 milimoles por litro a conveniente temperatura de tratamiento, sumergir el vidrio a tratar y dejarlo en la solución hasta que la superficie se ha esquelatizado en la medida deseada. La extensión del  
10 tratamiento está en razón directa de la medida en que la superficie tratada reduce la reflexión de la luz incidente, y esto a su vez se indica por el aparente color de interferencia de la capa esquelatizada que se forma en la superficie  
15 del vidrio.

Cuando se desarrollaron las primeras formas de este procedimiento, no se apreció al pronto que el proceso de la formación de la película esquelatizada depende principalmente de la cantidad de sílice presente en la solución por encima del valor de saturación. Ordinariamente se supon-  
20 dría que una solución sobresaturada con respecto a la sílice depositaría simplemente la totalidad o parte del exceso sobre superficies con que estuviera en contacto, y no disolvería además más sílice y óxidos metálicos. Se había creído  
25 por otra parte, que el proceso dependía del pH de la solución, entre otros factores. Pero ahora se ha descubierto que esto último tiene sólo importancia secundaria, reconociéndose que el principal factor es la cantidad de sílice

179604



sobre la saturación presente en la solución.

Según la fórmula teórica del ácido fluorosilícico,  $H_2SiF_6$ , la relación gramo-molecular de silicio y fluor debe ser 1:6 en la combinación. Pero se ha descubierto que el ácido fluorosilícico del comercio varía considerablemente en esta proporción, pues algún material resulta tener una proporción de silicio a fluor de 1:5.8 aproximadamente. También se ha descubierto que aún más silicio en forma de sílice podría disolverse en  $H_2SiF_6$  a la temperatura ambiente, teniendo la solución estable final una proporción de silicio a fluor de 1:5.2 aproximadamente. Además se ha descubierto que este aparente exceso de sílice sobre el requerido por la fórmula habitualmente adscrita, estaba al parecer presente en estado verdaderamente combinado, aunque no es segura la verdadera fórmula de la combinación ni se intentará aquí darla.

También se descubrió inesperadamente que la cantidad de sílice necesaria para saturar una solución de ácido fluorosilícico aumenta con la concentración molar. Esto se ve en la figura 1 en la cual las moles por litro de  $H_2SiF_6$  se representan a lo largo de la abscisa, y la sílice (moles) se representa a lo largo de la ordenada. La curva (a) indica la solubilidad de sílice por mol de  $H_2SiF_6$  en exceso del valor para ácido 1.25 molar.

Se describirá a continuación un ejemplo de un procedimiento conveniente para hacer una solución de tratamiento. Primero se valora una muestra de ácido fluorosilícico comercial al 30% para averiguar el ensayo en moles de  $H_2SiF_6$

179604



por litro. Esto puede hacerse valorando una muestra de 5.00 ml con 2N-NaOH a 80°C, hasta el punto final de fenolftaleína. Si se consumen B ml de NaOH N-normal, el ensayo es (B) (N) 100 M moles por litro.

5 El ácido bruto puede luego diluirse con agua para reducir el ensayo a 1.40 molar. Se añade ácido silícico precipitado o sílice hidratada y se dejan en contacto con el ácido a la temperatura ambiente, 25°C durante unas 24 horas, aunque la solución puede completarse como en un tiempo tan  
10 breve de 1 hora. La solución comercial diluida puede esperarse que disuelva unos 20 g de sílice por litro, y debe disponerse un exceso prudencial. La solución se filtra hasta obtenerse un filtrado diáfano.

El filtrado que es 1.4 molar, ácido saturado de sílice, se diluye a 1.25 molar, se pone en un depósito de tratamiento y con preferencia se calienta a 45°C. Como se ve en la figura 1, una solución 1.4 molar de  $H_2SiF_6$ , saturada de sílice, es capaz de disolver unos 1.2 milimoles más de sílice por mol de  $H_2SiF_6$  que una solución 1.25 molar del ácido.  
15 Diluyendo la solución 1.4 molar saturada a 1.25 molar, se obtiene así un exceso de sílice sobre el punto de saturación de unas 1.2 milimoles por mol de  $H_2SiF_6$  o unas 1.5 milimoles por litro de solución.

Con una solución así compuesta se tratará un  
25 vidrio de ventana de Pittsburgo Libbey-Owens-Ford para formar una película reductora de la reflexión a 25°C, pero puede elevarse a 45°C para disminuir el tiempo de tratamiento.

Que la solución de tratamiento produzca o no

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



una película esqueletizada en un vidrio especial es cosa determinada por un factor que pueda llamarse potencia de la solución. Una solución de potencia demasiado baja, puede depositar una película de sílice en vidrio en vez de producir una capa superficial esqueletizada. Por otra parte, si la potencia es demasiado alta, la solución disolverá sencillamente una capa uniforme de vidrio en lugar de formar una película.

Un aspecto importante de este invento es el control de la potencia de la solución para impedir que se salga del campo de tratamiento al usarla o sencillamente al estar en reposo durante un periodo de tiempo.

Como previamente se ha dicho, una solución de tratamiento de la potencia debida debe tener entre 0 y una a 3 milimoles de sílice en exceso por litro de solución, sobre el valor de saturación dependiendo el valor exacto del tipo de vidrio a tratar. Soluciones no del todo saturadas de sílice pueden decirse que son demasiado potentes, al paso que las que tienen un mayor exceso de sílice sobre las 3 milimoles por litro no son lo bastante potentes, ya que tienden a depositar sílice más que atacar al vidrio. Es, pues, posible tener una solución lo bastante potente para formar una película esqueletizada de un tipo de vidrio, pero que puede depositar sílice en otro tipo. Esto puede ocurrir, por ejemplo, a potencias de 2 a 3 milimoles de exceso de sílice por litro.

#### Método de controlar la potencia de la solución.

Para aumentar la potencia de una solución, puede añadirse ácido fluorhídrico, HF. Para una solución 1,25 molar



179604

de ácido fluorosilícico a 25°C, por definición la potencia de una solución aumenta en una unidad sobre la adición de 1 milimol de HF por litro de solución. Para mayor conveniencia, se prefieren NaF o KF y 1.5 milimoles de cualquiera de ellos han resultado equivalentes a 1 milimol de HF. También se ha descubierto que a la concentración y temperatura especificadas, 5 unidades de potencia son equivalentes a 1 milimol de sílice. Una solución que está exactamente saturada de sílice se toma como de potencia cero.

Para disminuir la potencia, el más conveniente ha resultado ácido bórico H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Este no es el único reactivo, sin embargo, que puede usarse. En general, para este objeto se necesita un reactivo que impulse la balanza de F<sup>-</sup> y más SiO<sub>2</sub> sin perturbar la acidez. Si no se tiene en cuenta este último requisito deseable, pueden usarse otros materiales tales como agua, hidróxido sódico o silicato sódico aunque son menos satisfactorios. Se ha descubierto que 1 milimol de ácido bórico disminuye la potencia en la misma cantidad en que la aumentan 3 milimoles de HF. Así 1/3 de milimol de ácido bórico puede decirse que disminuye la potencia en una unidad a concentración de H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, 1.25 molar según el presente invento. Dicho en términos de más fácil uso, un decrecimiento de unidad en potencia se provoca añadiendo 0.5 ml de ácido bórico al 4.0% a 1 litro de solución. La acción del ácido bórico al reducir la potencia de la solución parece enlazada con el hecho de que el boro, como el sílice forma combinaciones de fluor BF<sub>3</sub> análogas a SiF<sub>4</sub>, y HBF<sub>4</sub> análogas a H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Es de presumir que la adición de ácido bórico con-



1947

179604

F<sup>-</sup> trastornando así el equilibrio SiO<sub>2</sub>-F<sup>-</sup>, lo que llevado lo bastante lejos da por resultado la precipitación de la sílice libre.

5 La manera como debe regularse la potencia de las soluciones de concentración variable de H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> para prepararlas con el fin de producir una capa esquelizada reductora de la reflexión sobre un vidrio particular se representa gráficamente en la figura 2.

10 En la figura 2, la concentración (a saber moles por litro a que H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> se saturó con SiO<sub>2</sub>) se representa a lo largo de la abscisa. A lo largo de la ordenada se representa la potencia en unidades como aquí se define. El gráfico (a) indica el cambio de potencia después de la dilución a una 15 concentración de 1.25 molar que es la requerida para tratar vidrios de ventana de Libbey-Owens-Ford a 45°C. Así el gráfico muestra que todas las soluciones formadas a 25°C para todas las concentraciones superiores a 1.4 molar, deben tener su potencia aumentada después de la dilución a 1.25 molar, para tratar vidrio de ventana de Libbey-Owens-Ford a 45°C. 20 Por ejemplo, una solución saturada 2 molar preparada a 25°C después de haberse diluido debe tener su potencia aumentada en 35 unidades para el tratamiento a 45°C. Esto puede hacerse añadiendo 35 milimoles de HF por litro de solución, o, más convenientemente, unos 52.5 milimoles de KF. El cambio de 25 potencia requerido será diferente para cada clase de vidrio tratado aunque la variación no será grande.

Si una solución de tratamiento se deja estar sin usarla durante un periodo de tiempo su potencia aumenta len-

tanante. Se ha comprobado que esto se debe a un depósito muy lento de sílice sobre las paredes del recipiente, y debe esperarse porque una solución de tratamiento está ligeramente sobresaturada con respecto a la sílice. Si el aumento de potencia no se compensara, la solución produciría películas de creciente blandura y finalmente el vidrio se quitaría uniformemente pero no se formaría película. El cambio se ha comprobado ascender a 1.4 de unidad de potencia aproximadamente por día a 35°C, 1/2 unidad a 45°C y 1 unidad a 55°C para una solución preparada recientemente en un recipiente de Lucita. Como el cambio puede compensarse fácilmente añadiendo una cantidad medida de ácido bórico cada día no es especialmente perturbador. Cuando se trata vidrio en la solución cada día, el cambio puede compensarse automáticamente ya que cada pie cuadrado de superficie de vidrio tratado reduce la potencia de 20 litros de solución en 0.075 unidades de potencia.

#### Acción de las soluciones de tratamiento sobre el vidrio.

La manera como las soluciones de tratamiento producen una capa reductora de la reflexión en el vidrio no se ha comprendido del todo, aunque la característica de la capa de película en sí misma están ya bastante bien establecidas.

Una película de reflexión baja en el vidrio consiste comunmente en una capa de material de bajo índice de refracción y de tal grueso, en general 1/4 de la longitud de onda de la luz verde, que actúa la interferencia para reducir la reflexión. Si el material es de índice óptimo,



179604

verde se extingue efectivamente, y otros colores se reducen grandemente.

5 El fluoruro de magnesio es un ejemplo de un material de mucho uso para formar un tipo evaporado de película. Una capa de material de grueso adecuado se deposita sobre el vidrio aumentando ligeramente su volumen y su peso. Sin embargo, el índice de refracción de esta película es mucho más alta que el óptimo del crown glass con el resultado de que la reflexión se reduce sólo como  
10 de un 30% de la original.

En el procedimiento del presente invento la solución de tratamiento disuelve de la superficie del vidrio virtualmente todos los óxidos metálicos y algo de la sílice. Esto produce una zona de muy poca profundidad compuesta de  
15 moléculas de sílice separadas por huecos. En el procedimiento de formar esta capa parece que la sílice es simultáneamente disuelta de la superficie del vidrio y vuelta a depositar en puntos espaciados.

20 Que la capa superficial es una película esquelética parece cierto por varias clases distintas de pruebas. Las fotografías de microscopía electrónica indican que la película tiene una estructura porosa o esquelética. Las películas absorben fácilmente también grasa y aceite, y se contaminan de suciedad al estar expuestas al aire durante  
25 un periodo largo de tiempo. Entonces el material contaminador pueda lavarse usando una solución de un agente humectante y la película es casi tan buena como recién hecha. Otro tipo de prueba apoya fuertemente la idea de que la película es una zona esquelética más bien que una película super-



179604

5 puesta. Piezas de vidrio pesadas antes y después del tratamiento muestran una pérdida de peso de  $1.3 \times 10^{-5}$  gr. por  $1/4$  de onda de grueso por  $\text{cm}^2$  de superficie. Esta cifra permanece casi constante a un grueso de película de 6 cuartos de onda. Como la masa del mismo vidrio originariamente presente en el volumen ocupado por  $1 \text{ cm}^2$  de película era de  $2.4 \times 10^{-5}$  gr. es la que forma la película.

10 Probablemente la mejor prueba de todas de que la película es una capa esqueletizada de sílice está en los índices de refracción que pueden conseguirse en dichas películas. El índice óptimo de refracción para una película de bajo índice en crown glass de índice de refracción igual a 1.5 es 1.225. Pero no se conoce ningún material sólido que tenga un índice de refracción tan bajo como ésta. Por la ecuación

15 Clausius-Mosotti  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = k\rho$ , donde  $k$  es una constante y  $\rho$  la densidad del material, puede calcularse que una película que tenga el deseado índice de refracción tendría que componerse de aproximadamente 50% de sílice. Este apoya los resultados experimentales hallados como se indica en el

20 presente párrafo.

25 Cuando se trata una pieza de vidrio para producir una película que tenga la menor cantidad obtenida de reflexión de luz verde incidente se sumerge en la solución de tratamiento hasta que muestra la película un color púrpura definido a la luz reflejada. Este color indica sólo que la película es de  $1/4$  de longitud de onda de grueso aproximadamente para luz verde de unos 5.000 Å. Pero para obtener la reducción máxima en la reflexión, la película

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



947

179604

debe también tener el debido índice de refracción que pueda considerarse ser la raíz cuadrada del índice de refracción del vidrio que se trata.

5 En un estrecho campo de potencia, una solución tratará un vidrio particular. Dentro de este campo, el índice de refracción y por tanto la reflexión por ciento para una película de  $1/4\lambda$  variará con la potencia. Una ilustración gráfica de cómo la reflexión por ciento puede variar controlando la potencia de la solución de tratamiento en el caso de varios tipos distintos de vidrio se representa en la figura 3. En la figura 3, las unidades de potencia negativas están trazadas a lo largo de la abscisa. A lo largo de la ordenada se representa la reflexión como un tanto por ciento de la reflexión original del vidrio, medida con luz monocromática (filtro Wratten nº 62).

10

15

La curva (a) se refiere al vidrio de placas de Pittsburgh Plate Glass Company, la (b) al vidrio de placas de Libbey-Owens-Ford, la (c) al vidrio de ventanas de Libbey, la (d) al vidrio de cuadros de Libbey y la (e) al vidrio de cuadros de Pittsburgh. La curva (a), por ejemplo, muestra que para la placa de Pittsburgh, del lote ensayado, la potencia óptima de tratamiento es de 2 unidades negativas, y que a ambos lados de este valor el porcentaje de reflexión sube bruscamente. Por otra parte, el vidrio de placa de Libbey no empieza a tratarse hasta que la solución tiene una potencia negativa de 4 unidades y el óptimo está a unas 7. Para cada vidrio y partiendo del líquido inferior de potencia dentro del campo de tratamiento al aumentar la potencia se quitan mayores cantidades de sílice del vidrio y disminuye el índice

20

25



47

179604

de refracción. La reflexión disminuye igualmente hasta que se llega al índice óptimo. Más allá de este valor, al seguir descendiendo el índice aumenta también la reflexión. Por tanto, cualquier índice desde el mismo vidrio hasta el óptimo valor para la mínima reflexión y más bajo, puede obtenerse regulando la potencia de la solución. Muestras de vidrios de placa han visto su reflexión reducida a 1% del valor original sin tratar, medido con luz verde, filtro Wratten nº 62. La dureza de la película disminuye al disminuir su índice de refracción, pero aún las películas de 1% de reflectancia, son lo bastante duras para resistir los lavados y limpiezas ordinarios repetidos, aunque deben protegerse contra el abuso. Los mejores puntos para operar a lo largo de las curvas de la figura 3 son a lo largo de la pata derecha, cerca del fondo.

Los resultados obtenidos usando el presente procedimiento dependen de varios factores distintos y variables. Uno de ellos es el tipo de vidrio que se trata. En general puede decirse que los crown glasses que son en su mayoría vidrios de sosa y cal se tratan con la máxima satisfacción. Los flint glasses pueden tratarse, pero en la mayoría de los casos ni con mucho tan satisfactoriamente. También pueden tratarse el crown glass óptico pero el vidrio pyrex es resistente al tratamiento y algunos otros vidrios no se pueden tratar porque son solubles en ácido. Dentro de cada grupo se puede tratar, la potencia de la solución requerida varía lo mismo que el tiempo de tratamiento. Diferentes lotes del mismo vidrio pueden también tratarse



179604

diferentemente pero las variaciones caen dentro de las limitaciones generales que se han descrito.

Otro factor es la temperatura de tratamiento, ya que influye tanto en el tiempo de tratamiento como en la potencia. En general, la velocidad de tratamiento aumenta logarítmicamente al aumentar la temperatura. Si la temperatura es demasiado baja, el tiempo de tratamiento es indeseablemente largo. Por otra parte, si la temperatura es alta, aunque el tratamiento sea muy rápido las soluciones se vuelven inestables y salen rápidamente del campo de tratamiento. El mejor campo de temperatura parece ser de 25-45°C. Las soluciones mantenidas a 45° pueden conservar su funcionamiento durante muchos meses. Las soluciones mantenidas a más de 45°C, por ejemplo 55°C pueden usarse durante breves periodos de tratamiento rápido, pero son muy inestables.

La temperatura afecta también a la solubilidad de la sílice en ácido fluorosilícico y por tanto influye en la potencia de las soluciones. La figura 4 es una comparación gráfica de soluciones saturadas y de tratamiento a 25° y 45°C. La concentración de H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> en moles por litro está trazada a lo largo de la abscisa, y la cantidad de SiO<sub>2</sub> en milimoles por mol de H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> está trazada a lo largo de la ordenada. S-25 es una curva de solubilidad de la sílice en milimoles por mol de H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> a 25°C para soluciones de H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> comprendidas entre 1.25 y 2.5 molar. La curva S-45 es la misma tomada a 45°C. Una comparación muestra que para una solución 1.25 molar de ácido fluorosilícico, la solubilidad de la sílice es la misma a 45°C que a 25°C. Sin embargo, al aumentar la con-

MALA FEPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



179604

centración, la solubilidad de la sílice aumenta a cualquier temperatura pero el aumento es menor a 45° que a 25°C. T-25 y T-45 son curvas que muestran la cantidad de sílice que debe estar presente en diversas concentraciones de  $H_2SiF_6$  para tratar vidrio de ventanas de Libbey a 25° y 45°C respectivamente. La comparación de las curvas muestra que a ambas temperaturas la solución del tratamiento debe contener como 1 milimol de sílice por mol de  $H_2SiF_6$  en exceso de la presente en una solución saturada de la misma concentración molar de  $H_2SiF_6$ , siempre que permanezca constante el volumen de la solución. Muestra también la figura que para una solución 2 molar de  $H_2SiF_6$ , una solución saturada de sílice a 25°C se convierte en solución de tratamiento cuando se eleva a 45°C, pero que a todas las demás concentraciones la potencia de una solución saturada a 25°C debe regularse cuando su temperatura se eleva a 45°C. Otra manera de exponer los hechos presentados en estas curvas es que las soluciones saturadas a 25 y a 45°C deben tener sus potencias rebajadas para ser buenas soluciones de tratamiento. También se han obtenido datos para el cambio de la solubilidad de la sílice con la temperatura cuando la concentración permanece constante, pero los resultados son tan variables que no se puede derivar de ellos una regla exacta. Pero una regla general parece ser que a la temperatura de la habitación la solubilidad de la sílice en ácido fluorosilícico disminuye al aumentar la temperatura, siendo diferente la proporción de disminución para cada concentración al paso que a 45°C la solubilidad de la sílice aumenta al aumentar la temperatura.



179604

Como la solubilidad de la sílice cambia con la temperatura, es posible preparar una solución de sílice en ácido fluosilícico, saturada pero no de tratamiento a temperatura relativamente baja y elevarla a una temperatura a la cual trate el vidrio. Esto se debe a que en algunos casos el elevar la temperatura disminuye la solubilidad de la sílice, ofreciendo así un ligero exceso sobre la saturación que pueda ser bastante para convertirla en solución de tratamiento. Por ejemplo, como se dice arriba, una solución 2 molar, saturada de sílice a 25°C se convierte en una solución de tratamiento a 45°C.

Como antes se ha dicho, el tiempo de tratamiento disminuye al aumentar la temperatura del mismo. También es evidente que el grueso de la capa esquelizada y por tanto la reducción de la reflectancia obtenida dependerán a su vez del tiempo de tratamiento. Esto se representa en la figura 5, en la cual el tiempo en minutos se consigna a lo largo de la abscisa, con el correspondiente grueso de longitud de onda fraccional de la superficie calentada. La ordenada representa la reflexión en porcentaje de la reflexión originaria. Así, esta figura muestra cómo la reducción de reflexión cambia con el tiempo de tratamiento. La curva se refiere a una solución de tratamiento de potencia óptima empleando ácido fluosilícico 1.4 molar a 55°C en un vidrio de placas de la Pittsburgh Plate Glass Company. Como se ve en la figura una película de  $\lambda/4$  de onda, para luz verde de 5.000 Å se obtuvo en unos 40 minutos siendo la reflexión menor del 5% de la del vidrio sin tratar. Al continuar el tratamiento

el valor de reflexión se elevó hasta volver al originario a un grueso de  $1/2$  longitud de onda. Se volvió a obtener un mínimo con un tiempo de tratamiento de unos 90 minutos, y una película de  $3/4$  de longitud de onda. Pero el mínimo esta vez  
5 no fué tan bajo como con la película de  $1/4$  de longitud de onda. Si no se hubieran usado soluciones de otra potencia que la óptima, la curva no habría mostrado las mismas variaciones de pico regulares ni el valor mínimo de reflexión habría sido tan idealmente bajo.

10 Dentro de los límites ordinarios la concentración de ácido fluorosilícico empleado en la solución de tratamiento no parece ser especialmente crítica, aunque la proporción de tratamiento varía directamente con la concentración. Soluciones de 1 a 2.5 molar han resultado satisfactorias y para con-  
15 veniencia y en gracia a la estabilidad se prefieren soluciones de 1.25 a 1.4 molar. Las soluciones por debajo de 1 molar pueden también usarse, pero el tiempo de tratamiento resulta inconvenientemente largo. También pueden usarse concentraciones algo más altas, aunque estas en el reposo rápidamente  
20 quedan inútiles para el uso. También puede indicarse que como tanto la temperatura como la concentración contribuyen a la inestabilidad de soluciones, pueden usarse concentraciones relativamente más altas con temperaturas relativamente más bajas y viceversa.

25 Hay otros factores que afectan a los procesos que tratamiento que, aunque de naturaleza secundaria, son aún importantes. Uno de ellos es el tratamiento previo del vidrio para producir una película uniforme en la solución



179604

de tratamiento. El vidrio que se ha expuesto a la atmósfera durante algún tiempo se sabe que contiene una película superficial cuya naturaleza no se conoce exactamente, pero que es preciso quitar para obtener buenos resultados en el presente procedimiento. Muchos métodos de limpieza ordinarios tales como el tratamiento en ácido sulfúrico o nítrico concentrados o materiales tales como metafosfatos sódicos, no son satisfactorios. Pero inesperadamente se ha descubierto que el vidrio puede prepararse sumergiéndolo en materiales que son disolventes de la sílice pura. Así, si el vidrio después de limpio con unos polvos lavadores para quitarle la suciedad y la grasa se sumerge en ácido fluorhídrico al 0.5% a la temperatura ambiente durante 10-20 segundos o en hidróxido sódico concentrado caliente durante cosa de 1 minuto, se puede tratar con buen éxito. Esto puede deberse a la formación de una película de sílice en vidrio a la intemperie que debe quitarse antes de poderlo tratar.

La uniformidad de la formación de película aumenta también agitando para igualar la convección en toda la solución. También se ha comprobado que la agitación produce un aumento aparente de potencia de unas 2 unidades.

Aunque el método de preparar las soluciones de tratamiento arriba descrito es el más seguro y exacto de preparar soluciones para tratar vidrio según el invento también se pueden preparar soluciones de otros modos. Otro método conveniente es disolver algo de vidrio que contenga sílice en una solución de ácido fluorosilícico. Por ejemplo, una solución adecuada para producir una película reductora de



38

179604

bajo índice de reflexión en vidrio de ventanas de L.O.F. puede hacerse digiriendo en 600 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> a 15% durante 15 horas a 45° una pieza del mismo vidrio con una área de superficie total de unos 250 cm<sup>2</sup>.

- 5 Las piezas de vidrio en la solución de ácido fluorosilícico son examinadas periódicamente y su aspecto característico indica el progreso de formación de la solución de tratamiento final. Las operaciones son las siguientes: poco después de colocar el vidrio en solución, se observa que las piezas
- 10 han sido fuertemente corroídas por el ácido, pero teniendo aún la superficie un aspecto pulimentado debido al hecho de que el proceso de disolución es uniforme. En este punto cualquier vidrio que sobresalga en el vapor tendrá encima una película de reflexión baja. Al continuar la digestión del
- 15 vidrio el ataque sobre el vidrio en solución se vuelve menor y se forma menos película en el vapor. Cuando se llega a este estado, al cabo de varias horas, se observa que se ha formado una película de baja reflexión en el vidrio en el manisco y en cualesquiera "volúmenes cerrados", esto es, regiones donde dos piezas de vidrio casi se tocan, incluyendo así un volumen de ácido en la proximidad de una gran área de vidrio. Estos "volúmenes cerrados" son los primeros en llegar a las condiciones debidas para producir películas de baja reflexión. Si continua el tiempo de digestión las superficies expuestas del vidrio en la digestión empiezan a mostrar colores de interferencia. Después de otro período de digestión,
- 20 la superficie del vidrio se vuelve más altamente coloreada con indicaciones correspondientes de bajo índice de refrac-
- 25



1796 04

ción en la película superficial.

5 En este punto, el vidrio no disuelto, se quita y la solución está pronta para producir una película de baja reflexión en una nueva pieza de vidrio que se sumerge en la solución en este punto. Esta solución produce una película de unos 5.000  $\text{\AA}$  en cosa de media hora. Esta película está a ambos lados del vidrio y es satisfactoria con respecto a la dureza y otras propiedades mecánicas.

10 Aunque el método que se acaba de describir es empírico se puede hacer más exacto analizando el contenido de sílice de la solución hasta que se obtenga el debido exceso sobre la saturación, y la potencia puede también regularse si es necesario añadiendo fluoruro potásico o ácido bórico según requiera el caso.

15 Soluciones para tratar una clase particular de vidrio no necesitan hacerse digiriendo una misma clase de vidrio porque este mismo es digerido solo para obtener algo de su contenido de sílice.

20 también es posible preparar una solución de tratamiento digiriendo vidrio en un ácido mineral al cual se ha añadido una pequeña cantidad de ácido fluorhídrico. La digestión del vidrio puede controlarse observando los periodos arriba bosquejados o bien por análisis. Los ácidos minerales que pueden usarse son tales como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

25 El proceso que se ha descrito es un método conveniente y seguro de formar en diferentes tipos de vidrios películas reductoras de la reflexión altamente eficientes.

179604



Para determinar si un vidrio particular de características de tratamiento no conocidas puede proveerse de películas y qué potencias y tiempo de tratamiento necesita puede usarse el siguiente procedimiento.

5

En cada uno de seis tubos de ensayo, pueden ponerse soluciones de potencia de 0, -2, -4, -6, -8 y -10 a la temperatura ambiente. Las soluciones de potencia cero se toman como justamente saturadas de sílice, al paso que las de -10 se toman como teniendo 2 milimoles de sílice por litro en exceso de saturación. Muestras de vidrio se ponen en cada tubo después de calentar a 45°C. Se examinan las muestras, por ejemplo, cada media hora que se descubre la película o si no aparece ninguna al cabo de tres horas el ensayo se abandona. Si se observa la formación de película se anota el tiempo, y la potencia requerida se toma como el valor de potencia mínimo para producir películas observables.

10

15

20

Cualquiera que sea el método usado al preparar las soluciones del tratamiento, la regulación del contenido de sílice en exceso sobre el valor de saturación es el factor más importante y controlándose como se ha descrito, pueden formarse excelentes películas reductoras de la reflexión en una superficie de vidrio.

25

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 21 de septiembre de 1946, bajo el nº 698.441, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



179604



de  $H_2SiF_6$  saturada con sílice en exceso, y en el cual la cantidad suficiente de un reactivo que producirá la cantidad deseada de sílice en exceso sin cambiar virtualmente el pH de la solución se añade para obtener una solución regulada en la que se sumerge el objeto de vidrio.

4º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 3º, en el cual el reactivo añadido es ácido bórico.

5º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, en el cual se prepara una solución que comprende ácido fluorosilícico que está más sobresaturada de sílice que lo deseado y en la cual se añade un fluoruro soluble hasta que la sobresaturación se ha reducido a la medida deseada para obtener una solución regulada en la que se sumerge el objeto de vidrio.

6º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 5º, en el cual el fluoruro soluble es la sal de un metal alcalino.

7º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, que incluye la operación de tratar previamente el objeto en una solución de disolvente de sílice durante un breve periodo de tiempo y luego sumergir el objeto en la solución de ácido fluorosilícico supersaturada de sílice.

8º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 7º, en el cual el disolvente de sílice es una solución diluida de ácido fluorhídrico.

9º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 7º, en el cual el disolvente de sílice es hidróxido

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



179604

sódico concentrado caliente.

10<sup>o</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores que incluye mantener la solución en agitación mientras el objeto de vidrio está sumergido en ella.

11<sup>o</sup>. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores en el cual se forma en la superficie del objeto de vidrio una película esquelética de sílice virtualmente pura.

12<sup>o</sup>. - Un procedimiento de esqueletizar vidrio. Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas por una sola cara.

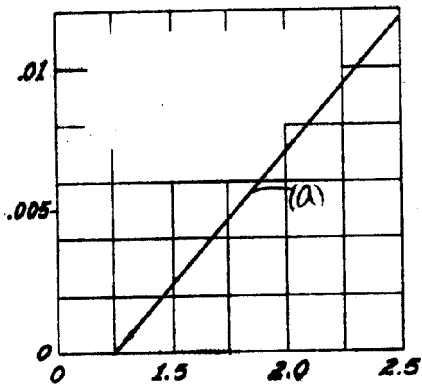
Madrid, - 3 SEP. 1947

P. A.

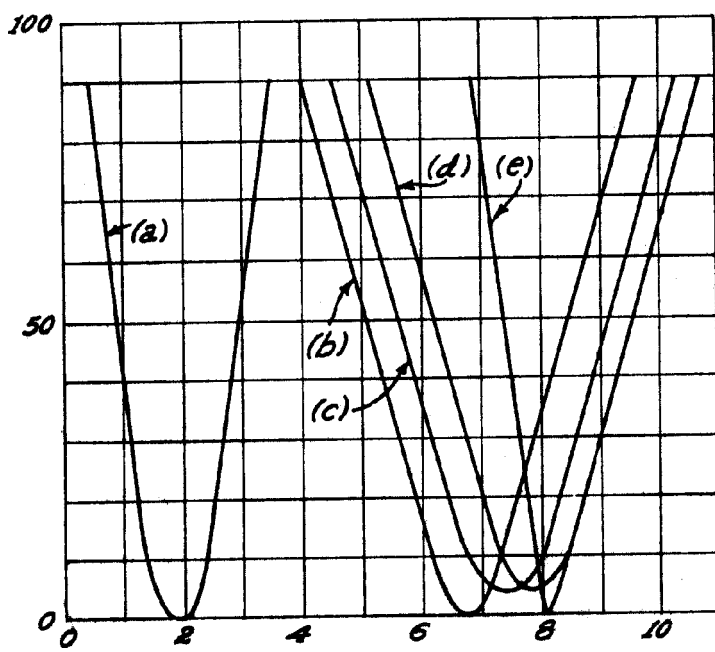
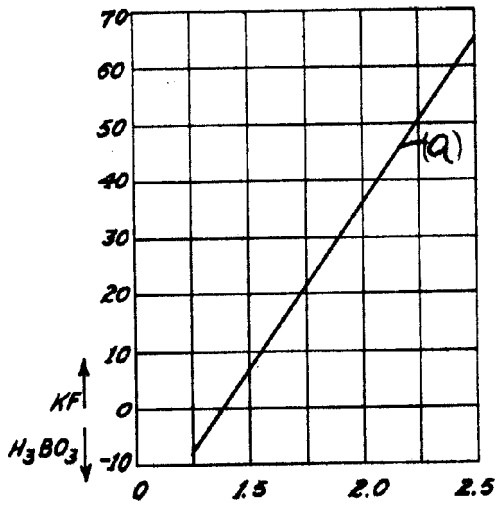
Alberto de Elzaburu

Proprietario

*Fig. 1*



*Fig. 2*



*Fig. 3*

P.- A.-

Alberto de Elizaburu

Boj...

17334

P6029

Fig. 4

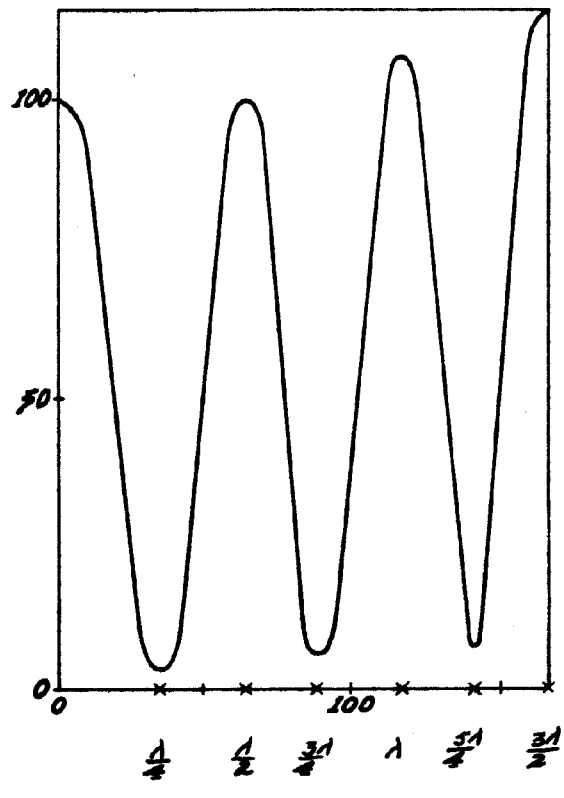
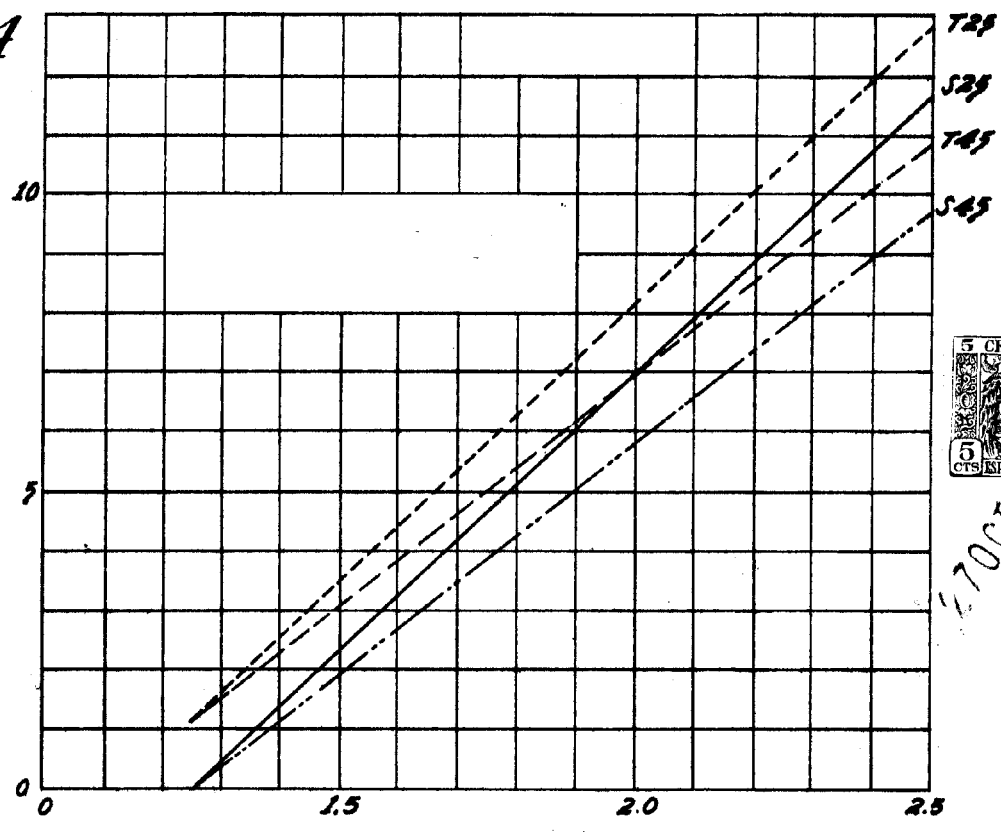


Fig. 5

P.- A.-  
 Alberto de Elizaburu  
 For Master  
*[Signature]*