

4 3 7 6

202243

-2 ABR



Cas 3384 G - Basacement

Int. Cl.:	G02F
-----------	------

M O D E L O
D E
U T I L I D A D

a favor de GLAVERBEL-MECANIVER, S. A., entidad belga, domiciliada en Watermael-Boitsfort (Bélgica), Chaussée de la Hulpe, 166, por "CUERPO DE VIDRIO COLOREADO".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere a cuerpos de vidrio fabricados a partir de un lote vitrificable y coloreados o modificados en su coloración al hacer que una substancia se difunda dentro de las capas superficiales del mismo desde un medio de contacto.

10. La presente invención incluye cuerpos de vidrio coloreados que tienen una nueva combinación de características. Consecuentemente, la invención incluye un cuerpo de vidrio que contiene, en las capas externas, al menos un metal que afecta el color del cuerpo, caracterizado porque

4378

- 2 -

202243

-2



5. dichas capas externas del vidrio contienen plata metálica y un elemento en forma oxidada, (teniendo dicho elemento un número de estados de oxidación que forman al menos un par redox capaz de reducir los iones Ag^+), porque dichas capas externas están en un estado de compresión y porque el cuerpo tiene un pico de absorción centrado en una longitud de onda comprendida entre 405 y 435 mm y que tiene una anchura, a media altura, no superior a 150 mm.

10. Tales cuerpos de vidrio de acuerdo con la invención, poseen una importante combinación de ventajas. Los cuerpos tienen una coloración amarillenta que es resistente a la abrasión. Las características de transmisión de luz son especiales y proporcionan a los cuerpos una importancia práctica en circunstancias donde se requiere absorber la luz de onda corta sin una reducción aparente importante de la transparencia o de la transmisión de luz. Los cuerpos atenúan selectivamente la radiación que es perjudicial a la vista, incluyendo la radiación ultravioleta y las radiaciones comprendidas en las regiones azul-violeta y casi ultravioleta del espectro. Los cuerpos tienen también la ventaja, debido al hecho de que las capas externas del vidrio están en un estado de compresión, de una resistencia mecánica relativamente elevada. En el caso de un cuerpo en forma laminar, las tensiones de compresión de las capas superficiales proporcionan a la lámina una resistencia a la fractura apreciablemente mayor que una lámina de vidrio de la misma composición, pero sin tales tensiones de compresión.

Los cuerpos de vidrio coloreado de acuerdo con la

4376

- 3 -
202243



5. invención, pueden ser utilizados en forma apropiada para reducir el deslumbramiento por una luz procedente de fuentes de iluminación directas y tienen el efecto de incrementar el contraste aparente de los objetos visionados a través del vidrio. Los cuerpos pueden ser utilizados, por ejemplo, como material de vitrales en edificaciones y como filtros para atenuar el dicroísmo de los tubos de televisión en blanco y negro y los tubos de iluminación fluorescentes.

10. Una utilización potencial particularmente importante para los cuerpos de acuerdo con la invención, es como material de acristalamiento en vehículos, por ejemplo, automóviles. Cuando se utiliza dicho material de acristalamiento, la elevada resistencia mecánica del vidrio coloreado, combinada con sus características ópticas específicas tal como se han descrito anteriormente, son particularmente valiosas. El acristalamiento combina las ventajas de seguridad con los efectos antideslumbrantes y contraste mejorado. Es por tanto posible, mediante el empleo de tal

15. vidrio coloreado reducir la fatiga a la vista y aún incrementar la visión, por ejemplo en tiempo nublado.

20. Los vidrios coloreados de acuerdo con la invención pueden ser conseguidos económicamente, ya que se puede efectuar una coloración satisfactoria con cantidades muy pequeñas de plata (por ejemplo menos de 1 g/m^2).

25. La anchura del pico de absorción a la altura media es la anchura definida tal como sigue: Empezando con proporciones $\log \frac{I_0}{I}$ en las que I representa la transmisión

202243

e-2



4376

- del vidrio coloreado a una determinada longitud de onda y I_0 la transmisión bajo las mismas condiciones de un vidrio equivalente no coloreado, se dibuja una curva que representa el $\log \frac{I_0}{I}$ en función de la longitud de onda. La
5. curva resultante tiene un máximo para una cierta longitud de onda máxima. Entonces se determina la longitud de onda $\lambda_{1/2}$ siendo esta longitud de onda aquella para la cual el valor de $\log \frac{I_0}{I}$ es la mitad del valor máximo seleccionado en el lado de la longitud de onda más elevada. La anchura del pico de absorción a media altura es tomada como el doble del diferencial $\lambda_{1/2 \text{ max}}$.
- 10.

- Preferiblemente el cuerpo de vidrio tiene una luminancia mayor que 70%. Tales cuerpos proporcionan un elevado nivel de agudeza visual. Esto es, naturalmente, de particular importancia en el caso de cuerpos coloreados en
15. forma laminar que han de ser utilizados como material de acristalamiento. Se da particular preferencia a los cuerpos que tienen una luminancia mayor que 80%.

- La luminancia del cuerpo de vidrio de acuerdo con
20. la invención está determinada a partir de 10 puntos de una curva que representa la transmisión de luz del objeto en función de la longitud de onda de la luz, estando seleccionados dichos puntos en dependencia de la curva de sensibilidad del ojo tal como se ha especificado por la C.I.E.
25. El porcentaje de luminancia está calculado añadiendo a la transmisión de luz los valores medidos en aquellos 10 puntos y dividiendo la suma resultante por 10. En otras palabras, el valor del porcentaje de luminosidad es la media

202243



aritmética de los valores de transmisión de luz (expresados como un porcentaje de la luz incidente) en las siguientes diez longitudes de onda (en mm): 489,4; 515,1; 529,8; 541,4; 551,7; 561,9; 572,5; 584,8; 600,8; 627,1.

5. Preferiblemente, un cuerpo de vidrio de acuerdo con la invención contiene estaño localizado esencialmente en capas externas del vidrio en al menos un lado de tal cuerpo. Tales cuerpos de vidrio se pueden conseguir fácilmente partiendo de vidrio plano, formado mediante el procedimiento de flotación que utiliza un baño de flotación de estaño fundido.

10. En ciertas realizaciones de la invención, el cuerpo de vidrio contiene iones de potasio en capas externas del mismo, en una concentración más elevada que las capas internas. Tales cuerpos tienen una resistencia mecánica particularmente elevada, habiendo experimentado un tratamiento de templado químico que implica la difusión de iones de potasio dentro de las capas del vidrio a cambio de iones de sodio. Tal templado químico no afecta en modo alguno a las propiedades ópticas del vidrio.

15. En los productos más importantes de acuerdo con la invención, el cuerpo de vidrio coloreado es en forma de lámina y está coloreado por iones de plata que se hallan concentrados en las capas externas del vidrio en uno o a cada lado de la lámina. Tales láminas de vidrio pueden ser utilizadas, por ejemplo, en pantallas de tubos de televisión, así como pantallas para tubos fluorescentes, y como paneles de acristalamiento o parte de paneles de acristalamiento en



las industrias de automoción y de la construcción.

Una aplicación especialmente importante de estas láminas de vidrio es en la producción de parabrisas de vehículos.

5. La invención incluye un parabrisas de vehículo que comprenden láminas de vidrio o al menos una lámina de vidrio y al menos una lámina de plástico, siendo dicha lámina de vidrio o al menos una de dichas láminas de vidrio, una lámina coloreada de acuerdo con la presente invención.

10. Las láminas constituyentes pueden estar conectadas por sus porciones marginales o las mismas pueden estar fijadas juntas sobre toda su área por medio de una capa interpuesta de material adhesivo, que puede ser una cola o un plástico.

15. Ventajosamente, la capa interpuesta comprende una lámina preformada tal como una lámina de polivinil-butiral.

20. Se concede particular importancia a los parabrisas que comprenden dos láminas de vidrio (al menos una de las cuales es una lámina de vidrio coloreada de acuerdo con la invención), fijadas juntas mediante una lámina interpuesta preformada, por ejemplo una lámina de polivinil-butiral. Los parabrisas tienen propiedades ventajosas conferidas por la lámina o láminas de vidrio de acuerdo con la invención, incluyendo una elevada resistencia mecánica, una mayor comodidad visual, mayor contraste, efectos antideslumbrantes mejorados y una elevada agudeza visual. La lámina de plástico interpuesta, preferiblemente de polivinil-butiral, contribuye a la absorción de las radiaciones ultra-

25.



violeta y casi ultravioleta (debido a la presencia de un estabilizador antiultravioleta en tal lámina de plástico).

Los siguientes son ejemplos específicos, que describen objetos o cuerpos de vidrio de acuerdo con la invención, con referencia a los dibujos, en los que:

5.

La figura 1 es un gráfico mostrando la pureza del tinte contra el potencial del baño de tratamiento; la figura 2 es un gráfico que muestra la transmisión de luz de las láminas de acuerdo con la invención, representada en función de la longitud de onda, y la figura 3 es también una curva de la transmisión de luz en función de la longitud de onda de las láminas de vidrio coloreadas de acuerdo con la invención.

10.

EJEMPLO 1.

15.

Se cortaron láminas de vidrio de un grosor de 3 mm que medían 1 m x 0,3 m a partir de una cinta de vidrio hecha mediante el procedimiento de flotación.

El vidrio tenía la siguiente composición:

71%	SiO ₂
1%	Al ₂ O ₃
14%	Na ₂ O
9%	CaO
4%	MgO

20.

y pequeñas cantidades de compuestos tales como Fe₂O₃, SO₃, K₂O.

Como quiera que todo el vidrio ha sido puesto en contacto con estaño fundido durante su formación, sus capas superficiales que han estado en contacto con el baño

202243

- 2 AB



metálico contenían iones de estaños reductores. La concentración de los iones de estaño en la superficie de vidrio que habían estado en contacto con el baño de metal era del orden de 1% en peso.

5. Las láminas de vidrio fueron precalentadas y sumergidas seguidamente en un baño de sales fundidas consistente en KNO_3 al que se le habían agregado un 0,1% en peso de K_2CO_3 y 6,5 ppm de AgNO_3 . Se continuo la inmersión durante 8 horas, mientras que se mantuvo la temperatura del baño a 450°C . Se sopló aire continuamente a través del baño durante todo el periodo de tratamiento. El potencial del baño de tratamiento fue comprobado utilizando un electrodo de platino y un electrodo de referencia sumergidos en el medio de tratamiento.
- 10.
15. El electrodo de referencia consistía en un tubo de pyrex (vidrio boro-silicato) que contenía una mezcla de sales fundidas con la siguiente composición en peso.

K_2SO_4	36,1%
ZnSO_4	44,6%
Na_2SO_4	19,3%

- en la que se disolvió 0,1 mol de Ag_2SO_4 . Se sumergió una placa de plata en esta mezcla de sales fundidas. Un milivoltímetro de elevada impedancia de entrada permitió medir la diferencia del potencial en los terminales de estos electrodos. El potencial del baño medido se mantuvo a - 550 mV durante todo el periodo de tratamiento.
- 20.

25. Cuando se retiraron las láminas de vidrio del baño, se comprobó que las mismas estaban coloreadas. Las caras

4376
202243

#2



de la lámina que habían estado en contacto con el baño de estaño fundido adquirieron una coloración amarillo marrón.

5. La luminosidad del vidrio coloreado se calculó a partir de 10 puntos seleccionados en la curva de transmisión en función de la longitud de onda. Estos puntos se seleccionaron como una función de la sensibilidad del ojo y de acuerdo con las especificaciones de la C.I.E. Esta luminosidad era mayor que 80%.

10. Otras láminas de vidrio fueron sumergidas en el mismo baño a la misma temperatura pero el soplado de aire a través del baño fue substituído por el soplado de una mezcla de aire y CO_2 en la proporción de 80% CO_2 y 20% de aire.

15. Bajo estas condiciones, el potencial del baño fue del orden de - 250 mV y se mantuvo a este valor durante todo el periodo de tratamiento.

20. Después de 8 horas de inmersión, las láminas fueron retiradas del baño y coloreadas. Las mismas habían adquirido también una coloración. Las láminas tenían una luminosidad mayor que 80% y una resistencia a la iridescencia mayor que la de láminas de vidrio idénticas no tratadas.

25. Se ha comprobado que es posible, si se requiere, obtener una coloración en las caras de la lámina que no estaban en contacto con el estaño fundido, debido al hecho de que hay presente una atmósfera gaseosa que contiene una pequeña proporción de estaño en estado gaseoso encima del baño de estaño y es capaz de difundir iones de estaño reductores dentro de las capas de superficie superiores del

4-3-76

202257



vidrio flotante.

Las láminas de vidrio que han sido sometidas al tratamiento en el baño de sales fundidas, no sólo se colorearon sino que tenían una elevada resistencia mecánica debido a la difusión de iones K^+ del baño al vidrio en intercambio con iones Na^+ del vidrio, teniendo lugar este intercambio simétricamente en las dos caras de las láminas.

La resistencia a la rotura por flexión de las láminas tratadas, expresadas en términos del esfuerzo de tracción máximo soportable en la cara de la lámina expuesta a carga de tensión debido a la flexión, fue del orden de 100 kg/mm^2 . Como contraste, las láminas de vidrio idénticas que no habían sido tratadas en el baño de sales fundidas tenían una resistencia a la tracción del orden de sólo 7 kg/mm^2 .

Hay que observar que al regular el potencial del baño a valores que se aproximan al límite negativo (-300 mV hasta -600 mV) la resistencia a la iridiscencia resulta menos buena. Por tanto, a -250 mV la resistencia a la iridiscencia fue del orden de 3 a 4 días, mientras que a -550 mV el vidrio mostró señales de ataque a partir del primer día. La resistencia normal del vidrio a la iridiscencia es de cerca de 3 días.

En ensayos comparativos, se trataron dos cuerpos de vidrio similares, durante el mismo periodo de tiempo, en baños de tratamiento separados, idénticos en su composición con el baño especificado anteriormente, estando los baños a la misma temperatura pero no controlándose los po-

202243

- 2

ABR



tenciales eléctricos de los mismos. Los cuerpos de vidrio fueron coloreados diferentemente al final del periodo de tratamiento.

5. Si se trata lotes sucesivos de láminas de vidrio seguidamente en un baño de la misma composición, tal como la citada anteriormente, sin ejercer control alguno del potencial eléctrico del baño, las propiedades ópticas de las láminas de vidrio tratadas y notablemente su coloración, variarán de uno a otro lote.

10. La medida del potencial eléctrico del baño mostrará que los cambios del potencial eléctrico en el transcurso del tiempo. Por ejemplo, un baño agitado por inyección de aire y que tiene un potencial eléctrico del orden de -200 mV en el primer día, proporciona láminas coloreadas amarillas. Después de 15 días, el potencial eléctrico del baño fue del orden de -400 mV y produjo una coloración más amarronada de las láminas.

20. Un baño de tratamiento mantenido en contacto con CO_2 y que tiene en el primer día un potencial eléctrico de cerca de -180 mV mostró una caída en el potencial eléctrico de cerca de -300 mV hacia el 15º día. Sobre este periodo de tiempo, la coloración impartida de las láminas tratadas en el baño cambió de amarillo a marrón amarillo.

EJEMPLO 2.

25. Se precalentaron y sumergieron láminas de vidrio similares a las tratadas en el ejemplo 1, dentro de un baño de sales fundidas compuesto de KNO_3 al que se había agregado 24 ppm de AgNO_3 . La inmersión duró 8 horas, durante

202243

2 A



5. cuyo tiempo se mantuvo la temperatura del baño a 465°C . El potencial eléctrico del baño fue observado durante el periodo de tratamiento, de la misma forma que en el ejemplo 1 y se reguló a un valor de $+250\text{ mV}$ haciendo pasar vapores de HNO_3 a través del baño.

Las láminas así tratadas tenían, como resultado del tratamiento, una luminancia de $80,7\%$, una pureza de color de $34,2$ y una transmisión de luz con una longitud de onda predominante de $571,3\text{ mm}$.

10. La curva de transmisión de luz de las láminas mostró un mínimo en una longitud de onda de cerca de 415 mm y la anchura del pico de absorción a media altura fue de 55 a 60 mm .

15. Estos resultados se reprodujeron fácilmente tratando otras láminas en el mismo u otro baño, manteniendo el potencial eléctrico al valor especificado. Esto es válido para la gama de potencial eléctrico de $+100\text{ mV}$ hasta $+300\text{ mV}$. En esta gama, el medio de tratamiento se altera más rápidamente y por tanto resulta útil el control del potencial.

20. EJEMPLO 3.

Se precalentaron y sumergieron seguidamente láminas de vidrio idénticas a las tratadas en el ejemplo 1, dentro de un baño de sales fundidas, compuesto de KNO_3 al que se agregaron 24 ppm de AgNO_3 .

25. El potencial del medio de tratamiento evaluado de la misma forma que en el ejemplo 1 se mantuvo a -170 mV haciendo pasar CO_2 a través del baño.

La temperatura del baño fue de 465°C .

202243

- 2



5. Se retiró el vidrio del baño después de 8 horas de tratamiento y se enfrió seguidamente. Se comprobó que las láminas habían adquirido una coloración marrón-ambar que estaba localizada en las capas de superficie en aquel lado de las láminas que habían estado en contacto con el es taño fundido.

La luminancia del vidrio fue mejor que un 70%.

10. Las láminas de vidrio que habían experimentado el tratamiento en el baño de sales fundidas, habían adquirido también una elevada resistencia mecánica como resultado de la sustitución de los iones Na^+ en el vidrio por iones K^+ del baño, teniendo lugar dicho intercambio de iones simétricamente en los lados opuestos de las láminas.

15. La resistencia a la rotura por flexión de las láminas fue similar a la de las láminas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1.

20. Los resultados de coloración obtenidos de acuerdo con este ejemplo se pueden reproducir fácilmente. Las láminas de vidrio poseían un tinte específico que correspondía substancialmente a una curva de transmisión de luz con una longitud de onda predominante de 576 nm siendo las diferencias en esta característica óptica de entre las láminas diferentes no mayor de 0,01%.

25. La resistencia a la iridescencia de las láminas coloreadas obtenidas, al mantener el potencial en el citado valor de -170 mV fue del orden de 5 a 6 días. Esto es mejor que la resistencia a la iridescencia de los cuerpos coloreados mediante un tratamiento mantenido a un valor más



negativo (debajo de -300 mV).

Los productos coloreados mediante un procedimiento en el que el potencial del baño se mantiene a un valor entre -300 mV y +100 mV sirve particularmente bien como material de acristalamiento para ser utilizado en edificaciones.

5.

EJEMPLO 4.

Se calentaron láminas de vidrio idénticas a las tratadas en el ejemplo 1, y se sumergieron las mismas en un baño de nitrato de potasio fundido, que contenía 8 ppm de AgNO_3 . El baño se mantuvo a una temperatura de 480°C durante el periodo de inmersión de las láminas, que fue de 8 horas.

10.

Durante el periodo de tratamiento de algunas de las láminas, el potencial del baño se mantuvo a -220 mV mientras que para otras láminas el potencial se mantuvo a -100 mV, soplando CO_2 a través del baño y agregando al mismo una pequeña cantidad de carbonato de potasio.

15.

Todas las láminas así tratadas fueron coloreadas amarillas de forma reproducible, principalmente en las capas superficiales de los lados de las láminas que habían estado en contacto con el estaño fundido. Las láminas tratadas en un potencial de baño de -220 mV tenían una transmisión de luz con una longitud de onda predominante de 570 nm, mientras que las láminas tratadas a -100 mV tenían una transmisión de luz con una longitud de onda predominante de 572 nm. Las láminas tratadas a los diferentes potenciales eléctricos tenían las siguientes propiedades ópticas:

20.

25.



	Luminancia	Pureza
-220 mV	82,5%	14%
-100 mV	83,0%	23%

5. Todas las láminas tratadas tenían una elevada resistencia mecánica, debido a la substitución del Na⁺ en el vidrio por iones K⁺ del baño de tratamiento, teniendo lugar el intercambio de iones simétricamente en los lados opuestos de las láminas. La resistencia de las láminas a la rotura por flexión fue del mismo orden que la de las láminas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1.

EJEMPLO 5.

10. Un primer lote de láminas de vidrio, idénticas a las tratadas en el ejemplo 1, fue precalentado y sumergido seguidamente durante un periodo de 8 horas en un baño de nitrato de potasio fundido, que contiene 8 ppm de AgNO₃. El baño fue mantenido a la temperatura de 460°C.

15. El potencial eléctrico del baño (medido de la misma forma que en el ejemplo 1) fue mantenido a +70 mV mediante la inyección de una mezcla de aire y NO₂ dentro del baño.

20. Las láminas tratadas de esta forma fueron de un color amarillo, estando localizada esencialmente la coloración en las capas superficiales en los lados de las láminas que habían estado en contacto con el baño de estaño fundido.

La curva de transmisión de luz de las láminas tratadas tenía un mínimo en la región comprendido entre 405 nm y 435 nm.

Las láminas tratadas tenían las siguientes características ópticas:

4376

000243

2 APR 1954



Luminancia 88%

Pureza 14%

Anchura del pico de absorción a media altura 50 mm

- Estas láminas tratadas tenían también una elevada
5. resistencia mecánica debido al intercambio de iones Na^+ del vidrio por iones K^+ del baño, teniendo lugar dicho intercambio simétricamente en los lados opuestos de las láminas. La resistencia a la rotura por flexión de las láminas fue del mismo orden que la de las láminas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1.
- 10.

- Los resultados obtenidos bajo estas condiciones fueron fácilmente reproducibles, teniendo las láminas una coloración precisa y reproducible con una transmisión de luz caracterizada por una longitud de onda predominante de 570
15. mm. Las diferencias en las características de transmisión de luz y la pureza del color entre las diferentes láminas no fue mayor de un 1%.

- Manteniendo constantes todas las otras condiciones, se trató un segundo lote de láminas de vidrio utilizando un baño cuyo potencial se mantuvo a +100 mV agregando periódicamente pequeñas cantidades de piro-sulfato potásico al baño de tratamiento de KNO_3 .
- 20.

- Como resultado de este tratamiento, las láminas de vidrio se colorearon amarillas y mostraron un máximo de absorción de luz en la región de 405 a 435 mm. Las láminas de vidrio tenían también las siguientes características ópticas:
- 25.

Luminosidad: 88,5%



Pureza 11,0%

5. Las láminas tratadas a este nivel de potencial (-200 mV) poseían, por tanto, una luminancia y una pureza inferior a las de las láminas de los primero y segundo lotes. Sin embargo, la disparidad en los resultados entre las diferentes láminas sometidas al mismo tratamiento fue del mismo bajo orden.

EJEMPLO 6.

10. Se efectuaron tres tratamientos diferentes sobre tres lotes de láminas de vidrio, siendo similares los tratamientos a los del ejemplo anterior, siendo todas las condiciones de tratamiento tal como se han especificado en aquel ejemplo, excepto en lo que se refiere al tiempo de tratamiento que fue de 24 horas. Por tanto, el potencial eléctrico del baño en los tres tratamientos diferentes se mantuvo a +100 mV, +70 mV y -200 mV.

15. Las láminas tratadas fueron coloreadas amarillas y poseían un máximo de absorción de luz en la región de 405 hasta 435 nm.

20. Los lotes de láminas de vidrio tratadas tenían las siguientes características ópticas.

Potencial eléctrico	Luminancia	Pureza	Anchura aproximada del pico de absorción a media altura
+ 100 mV	88,5%	12%	50 mm
+ 70 mV	88,3%	14%	50 mm
- 200 mV	77,2%	25,7%	120 mm



5. Los resultados de cada tratamiento fueron precisos y reproducibles siendo muy pequeñas las diferencias entre las propiedades ópticas de las diferentes láminas sometidas al mismo tratamiento. Las características ópticas de las láminas tratadas fueron paralelas respecto a las obtenidas en el transcurso de un tratamiento que duró 8 horas, es decir una elevada luminancia para un promedio de pureza de color.

10. Los vidrios tratados en un baño de tratamiento mantenido a valores positivos (+50 hasta +100 mV) sirven particularmente bien en la fabricación de tubos de lámparas fluorescentes y tubos de televisión en blanco y negro.

EJEMPLO 7.

15. Se precalentaron tres lotes de láminas de vidrio idénticas a las tratadas en el ejemplo 1, y luego fueron sumergidas sucesivamente durante 24 horas en un baño de nitrato de potasa fundido, que contenía 8 ppm de AgNO_3 , siendo mantenido el baño a una temperatura de 465°C .

20. El potencial eléctrico del baño (medido de la misma forma que la descrita en el ejemplo 1) durante los tratamientos sucesivos fue de $-100\text{ mV}/-75\text{ mV}$ y $+60\text{ mV}$ respectivamente. El baño fue llevado hasta el potencial requerido mediante la inyección en él de una mezcla de gas compuesta de NO_2 y oxígeno, siendo las proporciones relativas del mismo diferentes para los diversos tratamientos.

25. Todas las láminas tratadas de esta forma fueron de un color amarillo, estando la coloración localizada principalmente en las capas superficiales del vidrio en los



52

2943

lados de las láminas que habían estado en contacto con el estaño fundido.

- Las curvas de transmisión de luz de todas las láminas tratadas mostraron un mínimo en la región de longitud de onda de entre 405 y 435 mm. La anchura del pico de absorción a media altura fue calculado a partir de los logaritmos de las relaciones entre la transmisión de luz (I_0) del vidrio incoloro y la transmisión de luz (I) del vidrio coloreado. Estos logaritmos, representados en función de las longitudes de onda tenían un máximo para una cierta longitud de onda máxima λ . Entonces se tomó la longitud de onda $\lambda/2$, para la cual el valor del logaritmo $\frac{I_0}{I}$ era la mitad del valor máximo, siendo seleccionada esta longitud de onda de entre la banda de las mayores longitudes de onda.
- La anchura del pico a media altura es igual a dos veces la diferencia $\lambda/2 - \lambda$ máx.

La pureza del tinte fue evaluada también a partir de las coordenadas tricromáticas en base de los diagramas C.I.E.

- La siguiente table resume los resultados obtenidos:

Potencial eléctrico	Anchura aproximada del pico de absorción a media altura.	Luminancia	Pureza
- 100 mV	75 mm	80,2%	32,0%
- 75 mV	75 mm	81,7%	34,2%
+ 60 mV	75 mm	81,3%	17,5%

202243

- 2 AB



5. Se apreciará que la pureza del tinte pasa a través de un máximo entre -100 mV y $+50$ mV. La figura 1, que muestra la pureza del tinte (expresada como un porcentaje) contra el potencial del baño de tratamiento (expresado en mV) evidencia claramente este resultado.

Para el valor de $+60$ mm (que está fuera de la gama de -100 mV hasta $+50$ mV) hay que apreciar que la pureza es menor buena que en los otros potenciales pero, por otra parte, la luminancia del producto es mucho más elevada.

10. Todas las láminas tratadas habían adquirido también una elevada resistencia mecánica como resultado del intercambio de iones Na^+ del vidrio por iones K^+ del baño, teniendo lugar dicho intercambio simétricamente en los dos lados de las láminas.

15. La resistencia a la rotura bajo flexión de las láminas tratadas fue del mismo orden que las láminas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1.

20. Los resultados obtenidos muestran únicamente una variación muy pequeña entre las diversas láminas sometidas al mismo tratamiento. La coloración de las láminas resultó previsible y reproducible. El vidrio coloreado mediante un procedimiento en el potencial eléctrico del baño se mantiene a un valor entre -100 mV y $+50$ mV sirve particularmente bien en el campo del acristalamiento de los vehículos.

25. EJEMPLO 8.

El tratamiento descrito en el ejemplo precedente fue repetido, siendo la única modificación que la duración de tratamiento fue sólo de 8 horas.

4:3:76

2243



Las láminas tratadas fueron coloreadas amarillas, estando la coloración localizada principalmente en las capas de superficie del vidrio en los lados de las láminas que no habían estado en contacto con el estaño fundido.

5. La curva de transmisión de luz de las láminas poseía un mínimo en la región de longitudes de onda entre 405 y 435 mm.

Las características ópticas, evaluadas de la misma forma que en el ejemplo anterior, fueron:

Potencial eléctrico	Anchura aproximada del pico de absorción a media altura.	Luminancia	Pureza
- 100 mV	78 mm	84,6%	17,7%
- 75 mV	67 mm	85,2%	19,0%
+ 60 mV	55 mm	88,6%	13,0%

10. Tal como en el ejemplo 7, estas pruebas muestran que las láminas coloreadas adquieren una máxima pureza de color con un potencial de baño de -75 mV. Por comparación con el ejemplo 7, parece ser, sin embargo, que el valor máximo de la pureza del color difiere según que el tratamiento se realice durante 8 horas o durante 24 horas.

15. Por tanto, estos resultados muestran que en esta gama de potenciales se consigue una pureza razonablemente elevada mientras que la luminancia tiende a decrecer conforme el potencial eléctrico del medio de tratamiento es más negativo.

20.



EJEMPLO 9.

5. A título de comparación con los ejemplos 7 y 8, se sometieron láminas de vidrio a tratamientos tal como se ha descrito en estos ejemplos, sin embargo, con la modificación de que el potencial eléctrico del medio de tratamiento fue llevado hasta -200 mV mediante la adición al baño de una pequeña cantidad de carbonato potásio y soplando CO₂ a través del baño.

10. Las láminas fueron tratadas respectivamente durante 8 y 24 horas.

En este caso se consiguieron las siguientes características ópticas.

Tiempo	Anchura aproximada del pico de absorción a media altura	Luminancia	Pureza
8 h	142 mm	84 %	9
24 h	122 mm	77,2%	25,5

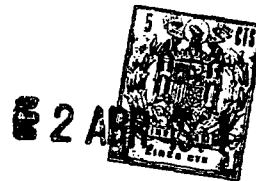
15. Estas últimas pruebas mostraron claramente que para potenciales más negativos fuera de la gama de -100 mV hasta +50 mV, la luminosidad de los productos resultantes está a un nivel más bajo.

20. Tal como en el caso de los ejemplos 7 y 8, los resultados obtenidos de acuerdo con el presente ejemplo mostraron únicamente una pequeña variación, entre láminas diferentes, siendo el tinte de los vidrios preciso y reproducible.

EJEMPLO 10=

Se precalentaron lotes de láminas de vidrio idé-

202243



5. ticas a las tratadas en el ejemplo 1, y luego se sumergie ron en un baño de sales fundidas, compuesto de KNO_3 y que contenía 24 ppm de AgNO_3 .

La temperatura del baño fue de 465°C y la inmer sión de las láminas en el baño se realizó durante 8 horas.

Se trató un lote de láminas con el potencial del baño (evaluado tal como se describe en el ejemplo 1) man- tenido a -330 mV mediante la adición de pequeñas cantida- des de carbonato potásio y soplando CO_2 a través del baño.

10. Otro lote de láminas fue tratado mientras se man- tuvo el potencial del baño a $+40$ mV mediante la inyección de una mezcla de aire y SO_2 dentro del mismo.

15. El primer lote de láminas adquirió un color ama- rronado como resultado de este tratamiento, mientras que el segundo lote adquirió un tinte amarillo brillante, que estaba localizado principalmente en las capas superficia- les del vidrio en los lados de las láminas que habían esta- do en contacto con el estaño fundido.

20. La luminancia de las láminas de vidrio tratadas del primer lote fue del orden de 72% y la de las láminas de vidrio tratadas del segundo lote fue del orden de un 81%

25. La figura 2 muestra la transmisión de luz (expre- sada como porcentajes) de las láminas tratadas de acuerdo con este ejemplo expuestas en función de las longitudes de onda (expresadas en mm). La curva -1- se refiere a las lá- minas tratadas a -330 mV. La curva -2- se refiere a las lá- minas tratadas a $+40$ mV. La curva -2- muestra un mínimo de transmisión de luz en la región de longitudes de onda entre



202243

405 y 435 mm.

5. Todas las láminas de vidrio tratadas adquirieron una resistencia mecánica como resultado del intercambio de iones Na^+ , del vidrio por iones K^+ del baño, teniendo lugar dicho intercambio simétricamente en las caras opuestas de las láminas.

La resistencia a la rotura por flexión de las láminas tratadas fue similar a la de las láminas tratadas tal como se describe en el ejemplo 1.

10. Los ensayos mostraron que el procedimiento de acuerdo con el ejemplo resultaron en un tintado particular y reproducible del vidrio. Las láminas tratadas a un potencial de +40 mV tenían una transmisión de luz correspondiente a una longitud de onda predominante de 573 nm, mientras que las láminas tratadas a -330 mV tenían una transmisión de luz correspondiente a una longitud de onda predominante de 576 nm. La pureza del color de los productos obtenidos fue de un 32,4% a +40 mV y de un 25% a -330 mV y en todo lo que concierne a la propiedad óptica, las diferencias en los resultados entre las diferentes láminas tratadas de la misma forma no excedió de un 1%.

20. Se comprobó que las láminas tratadas a un potencial de baño de +40 mV poseían una pureza de color y una luminosidad más elevada que las láminas tratadas a -330 mV.

25. EJEMPLO 11.

Una lámina de vidrio de 2,8 mm de grueso fue cortada de una cinta de vidrio hecha mediante el procedimiento de flotación, y fue tratada durante 8 horas en un baño de



207 24

KNO_3 fundido, calentado hasta $465^{\circ}C$. El baño de KNO_3 contenía 12 ppm de $AgNO_3$.

5. El potencial del baño (evaluado de la misma forma que en el ejemplo 1) fue mantenido a +40 mV mediante el soplado de una mezcla de oxígeno y NO_2 a través del baño.

10. Como resultado de tal tratamiento, la lámina adquirió una coloración amarillenta, localizada en las capas superficiales del vidrio en el lado de las láminas que habían estado en contacto con el estaño fundido. La resistencia mecánica de la lámina tratada fue similar a la de las láminas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1.

15. La curva que representa la transmisión de luz de la lámina de vidrio coloreado como una función de la longitud de onda de la luz mostraron un mínimo de transmisión de luz en la región de entre 405 y 435 nm.

La lámina de vidrio coloreada fue conectada seguidamente a otra lámina de vidrio más delgada y sin colorear por medio de una delgada lámina intermedia de polivinil butiral.

20. La evaluación de las coordenadas tricromáticas de este conjunto a partir de la curva de transmisión de luz en función de la longitud de onda permitió establecer los siguientes datos en base del diagrama de la C.I.E.

	Longitud de onda, dominante de la luz transmitida	570 nm
25.	Pureza del color	18%
	Luminancia	84%

Los resultados conseguidos en este ejemplo fueron reproducibles con un bajo valor de dispersión. La lá-



202243

mina de vidrio tenía un color amarillo caracterizado por una transmisión de luz con una longitud de onda predominante de 570 mm.

5. Se efectuó un procedimiento similar donde todas las condiciones del tratamiento fueron las mismas que antes, excepto en que el potencial del baño de tratamiento se mantuvo a un valor de -250 mV por la adición de carbonato de potasio y el soplado de CO_2 a través del medio de tratamiento. En este caso, la lámina de vidrio tratado tenía las siguientes características ópticas:

Longitud de onda dominante de la luz transmitida	573 mm
Pureza de color	10,5%
Luminancia	79,0%

15. La comparación de los resultados obtenidos en los dos niveles diferentes del potencial eléctrico, a saber, $+40$ mV y -250 mV, muestra claramente que los valores de la pureza del color y la luminancia decrecen conforme el potencial eléctrico del medio de tratamiento es hecho más negativo.

20. EJEMPLO 12.

25. Se cortaron láminas de vidrio de 3 mm de grosor de una cinta de vidrio fabricada mediante el procedimiento de flotación, empleando un baño de estaño fundido, habiendo sido tratado el vidrio durante 8 horas en un baño de KNO_3 fundido a una temperatura de 465°C . El potencial eléctrico del baño fue medido de la misma forma que en el ejemplo 1, empleando un electrodo de platino y un electrodo de referencia, y el valor del potencial eléctrico fue puesto:

4370

202243 - 2A



- a) en una primera prueba hasta un valor entre 0 y 20 mV
- b) en otra prueba hasta -300 mV.

Después de estos tratamientos, se comprobó que las láminas habían adquirido, por una parte una coloración amarillenta, localizada principalmente en la cara que había estado en contacto con el estaño fundido en el baño de flotación y por otra parte, una elevada resistencia mecánica.

5.

Las curvas de transmisión en función de la longitud de onda de la luz, de las láminas de vidrio fueron similares a las curvas mostradas en la figura 2, que pertenecen a las láminas de vidrio tratadas de acuerdo con el ejemplo 10.

10.

En las condiciones a), la curva de transmisión en función de la longitud de onda de la luz de las láminas muestran una mínima transmisión de luz en la región de las longitudes de onda que van desde 405 hasta 435 mm.

15.

La anchura del pico de absorción a media altura, tal como se calculó en el ejemplo 7 fue de 34 mm.

Las coordenadas tricromáticas derivadas de la curva de transmisión de luz en función de la longitud de onda de la misma, permitieron determinar las siguientes características de las láminas de vidrio:

20.

	a)	b)
1) Longitud de onda dominante de la luz transmitida	569,5 mm	573 mm
2) Pureza de color	14,6%	10,75%
3) Luminancia	88,17%	82,8%

4376

20-237



Las láminas coloreadas poseían una característica de color correspondiente a las longitudes de onda dominantes identificadas en la tabla precedente; mostrando estos resultados reproducibles una dispersión muy pequeña.

5. Además, los resultados mostraron que la luminancia decrece fuera de la gama del potencial de -100 mV hasta +50 mV y que la pureza del color es mejor en esta gama.

EJEMPLO 13.

10. Se trataron láminas de vidrio similares a las descritas en el ejemplo 12, de la misma forma en un baño que contenía un 55% en peso de KNO_3 y un 45% en peso de $NaNO_3$, a cuyo baño se habían agregado 16 ppm de $AgNO_3$.

15. El potencial eléctrico del baño fue medido y mantenido en una primera y en una segunda pruebas a) y b) a los mismos valores que en el ejemplo 12. Las curvas de transmisión respecto a la longitud de onda de la luz de las láminas de vidrio coloreado se representan en la figura 3. La curva (a) que pertenece a las láminas tratadas bajo condiciones a) exhiben un mínimo en la región de las longitudes de onda que va desde 390 mm hasta 420 mm.

20. La anchura del pico de absorción a media altura, calculado como en el ejemplo 7 fue de 20 mm.

Las láminas tratadas tenían las siguientes características ópticas:

	a)	b)
Longitud de onda dominante de la luz transmitida	570,5 mm	571,6 mm
Pureza de color	28,3%	14,9%
Luminancia	85,42%	82,1%



La dispersión de los resultados con respecto a las longitudes de onda en la que se centra el pico de absorción fue menor (del orden de 0,01%).

5. Además, cuando se utiliza este baño de tratamiento diferente, los valores de luminancia de las láminas tratadas decrecen asimismo cuando uno se aparta de la gama de potenciales de -100 mV hasta +50 mV y la pureza del color es mejor en esta gama de potencial.

EJEMPLO 14.

10. Se trataron láminas de vidrio similares a las descritas en el ejemplo 12, de la misma forma en un baño que contenía NaNO_3 y 16 ppm de AgNO_3 . El potencial eléctrico del baño se midió y se mantuvo en una primera y en una segunda pruebas a) y b) a los mismos valores que en el ejemplo 12.

15. En las condiciones a), el pico de absorción de luz de la curva de transmisión en función de la longitud de onda de la luz, de las láminas coloreadas fue aun mayor.

20. La anchura del pico de absorción a media altura, tal como se calculó en el ejemplo 7, fue menor de 20 nm.

Las láminas tratadas tenían las siguientes características, derivadas de las coordenadas tricromáticas.

	A)	B)
Longitud de onda dominante de la luz transmitida	570 nm	572,4 nm
Pureza de color	40%	12%
Luminancia	84,6%	85%

202243

5 2 ABB



La dispersión de los resultados obtenidos fue pequeña. Además, en las condiciones presentes donde el baño de tratamiento era diferente, la luminancia del producto decrece cuando se aparta de la gama de potencial de -100 mV hasta 50 mV, mientras que la pureza es mejor y es de hecho, excelente, cuando se trabaja en dicha gama de potenciales.

EJEMPLO 15.

Se sometieron láminas de vidrio con la siguiente composición en peso:

72,5%	SiO ₂
1,5%	Al ₂ O ₃
14,0%	Na ₂ O
7,5%	CaO
4,0%	MgO

y que incluían pequeñas cantidades de compuestos tales como K₂O, Fe₂O₃, SO₃, a tratamientos idénticos a los descritos en los ejemplos anteriores. Con anterioridad al tratamiento colorante, estas láminas de vidrio fueron calentadas a 800°C y puestas en contacto con una aleación fundida de Sn - Sb (50:50 en peso).

Al contactar el vidrio con la aleación, el estaño y el antimonio en forma iónica penetraron dentro del vidrio de manera que las superficies de éste que estaban en contacto con la aleación contenían iones reductores.

Los resultados obtenidos en los subsiguientes tratamientos colorantes fueron substancialmente similares a aquellos obtenidos en los correspondientes ejemplos ante-



202243

riores.

EJEMPLO 16.

5. Se precalentaron y sumergieron láminas de vidrio idénticas a las tratadas en el ejemplo 1, en diferentes baños de tratamiento. Una primera serie de láminas fue sumergida durante 24 horas en un baño de KNO_3 que contenía 3 ppm de AgNO_3 , mantenido a -300 mV mediante inyección de $-\text{CO}_2$.

10. Una segunda serie de láminas fue tratada durante 8 horas en un baño de KNO_3 , al que se habían agregado 8 ppm de AgNO_3 , siendo mantenido el baño a 465°C y a un potencial de -75 mV durante el tratamiento.

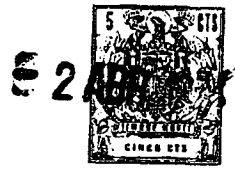
15. Las series de láminas tratadas poseían la misma resistencia a la rotura por flexión que las láminas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1. Además, las láminas tenían las siguientes características ópticas:

20. 1) Una coloración, localizada principalmente en la cara que había estado en contacto con el estaño fundido, correspondiente a una transmisión de luz con una longitud de onda dominante de 570 nm.

2) una luminancia de 85%

3) una pureza de color de 18,5%

25. Por estas pruebas, es evidente que si el potencial eléctrico del medio de tratamiento es elegido correctamente, es posible conseguir resultados similares en procedimientos diferentes, a pesar de que hayan diferencias en otras condiciones principales del tratamiento, es decir



202243

en la temperatura, la composición del medio de tratamiento y la duración del tratamiento.

EJEMPLO 17.

5. Se precalentaron láminas de vidrio idénticas a aquellas tratadas en el ejemplo 1 y fueron sumergidas en diferentes baños de tratamiento. Una primera serie de láminas fue sumergida durante 24 horas en un baño de KNO_3 , que contenía 8 ppm de AgNO_3 . La temperatura del baño se mantuvo durante el tratamiento a 465°C , y el potencial eléctrico fue mantenido a -220 mV mediante inyección de CO_2 en el baño. Una segunda serie de láminas fue tratada durante 8 horas en un baño de KNO_3 que contenía 24 ppm de AgNO_3 y a 465°C . El potencial eléctrico del baño para esta segunda serie de láminas fue de $+50$ mV.
- 10.
15. Las láminas coloreadas poseían una resistencia a la rotura por flexión del mismo orden que aquellas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1. Las láminas tratadas tenían las siguientes características ópticas.
- 20.
- 1) Una coloración, localizada principalmente en la cara que había estado en contacto con el estaño fundido, correspondiente a una transmisión de luz con una longitud de onda dominante de 574 nm
 - 2) una luminancia de $73,8\%$
 - 3) una pureza de color de $32,4\%$
- 25.

Estos resultados vuelven a mostrar que es posible obtener resultados similares mediante el tratamiento del vidrio en baños bajo diferentes condiciones de trata-

-33-
202243



miento, teniendo en cuenta que el potencial eléctrico del medio de tratamiento sea elegido adecuadamente para cada caso.

- . -

N O T A

- Se reivindica como objeto del presente modelo de
5. utilidad:
1. Cuerpo de vidrio coloreado, que en las capas externas contiene al menos un metal que afecta el color del cuerpo, caracterizado porque dichas capas externas del vidrio contienen plata metálica y un elemento en forma oxidada (teniendo tal elemento un número de fases de oxidación que forman al menos un par redox capaz de reducir iones de Ag+), porque las citadas capas externas están en un estado de compresión y porque dicho cuerpo tiene un pico de absorción centrado en una longitud de onda comprendida entre 405 y 435 mm y teniendo una anchura a media altura no mayor de 150 mm.
 2. Cuerpo de vidrio coloreado, según la reivindicación 1, caracterizado porque el mismo tiene una luminancia mayor que un 70%.
 3. Cuerpo de vidrio coloreado, según la reivindicación 2, caracterizado porque tiene una luminancia mayor que un 80%.
 4. Cuerpo de vidrio coloreado, según cualquiera

4-3-70

202243

- 2 APR 1970



de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el elemento en forma oxidada es estaño.

5. Cuerpo de vidrio coloreado, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque contiene iones de potasa en sus capas de vidrio externas en una concentración más elevada que en las capas internas.

6. Cuerpo de vidrio coloreado, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el mismo es en forma de lámina y está coloreado por iones de plata que se concentran en las capas externas del vidrio, en uno o ambos lados de dicha lámina.

7. Cuerpo de vidrio coloreado, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el mismo es en forma de parabrisas de vehículo que comprende láminas de vidrio o al menos una lámina de vidrio y al menos una lámina de plástico, estando la citada lámina o al menos una de ellas, coloreada por iones de plata que se concentran en las capas externas del vidrio, en uno o ambos lados de dicha lámina.

8. Cuerpo de vidrio coloreado, según la reivindicación 7, caracterizado porque el mismo comprende dos láminas de vidrio (al menos una de las cuales es una lámina de vidrio coloreada por iones de plata que se concentran en las capas externas del vidrio, en al menos una de sus caras, unidas juntas mediante una lámina de polivinil butiral.

9. Cuerpo de vidrio coloreado.

La presente memoria descriptiva consta de treinta



20 APR 1974

y cinco hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 2 de abril de 1974

GLAVERBEL-MECANIVER, S. A.

p.a.

202243

4376

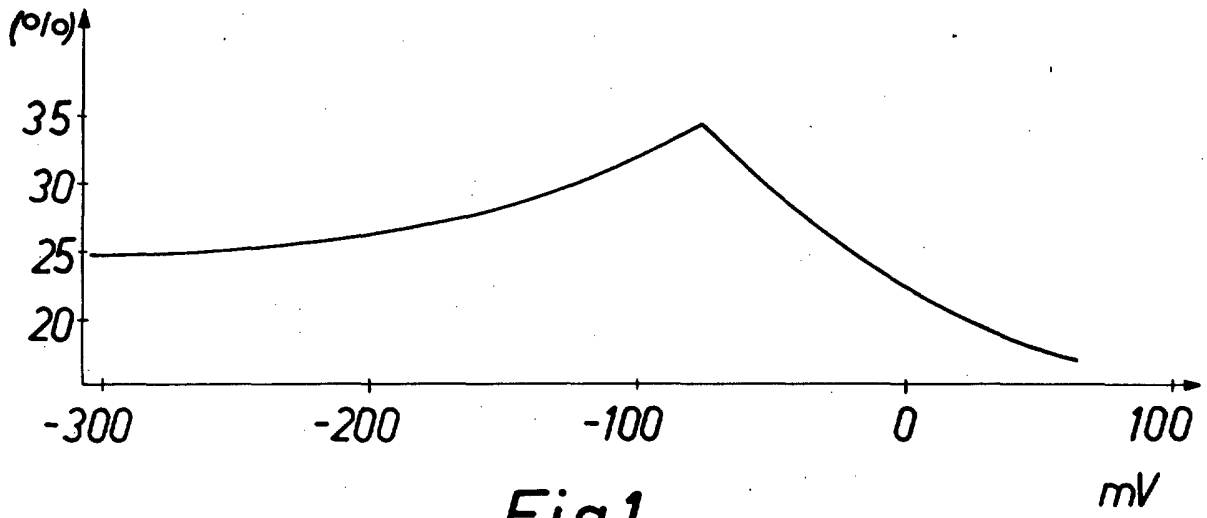


Fig. 1.

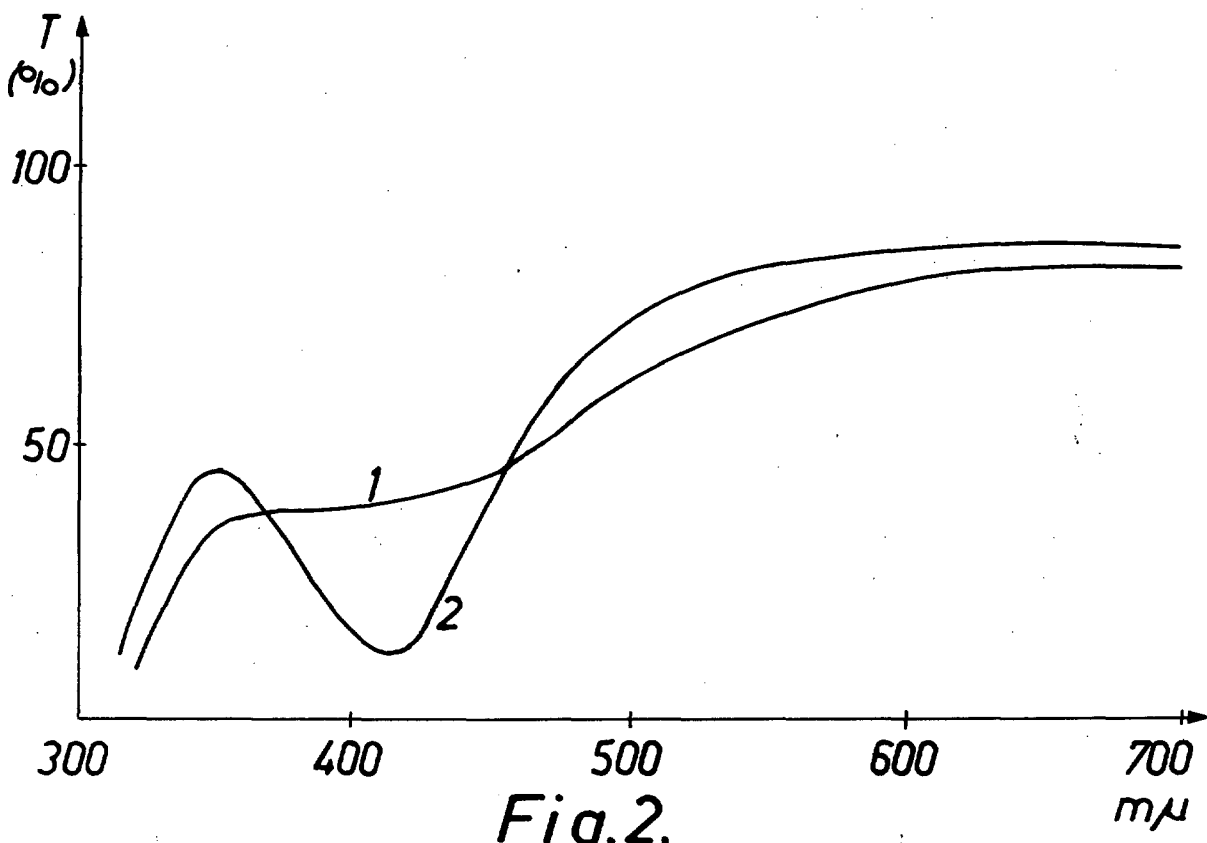


Fig. 2.

Barcelona, 2 de abril de 1.974
p.a.

270112

4378

202243

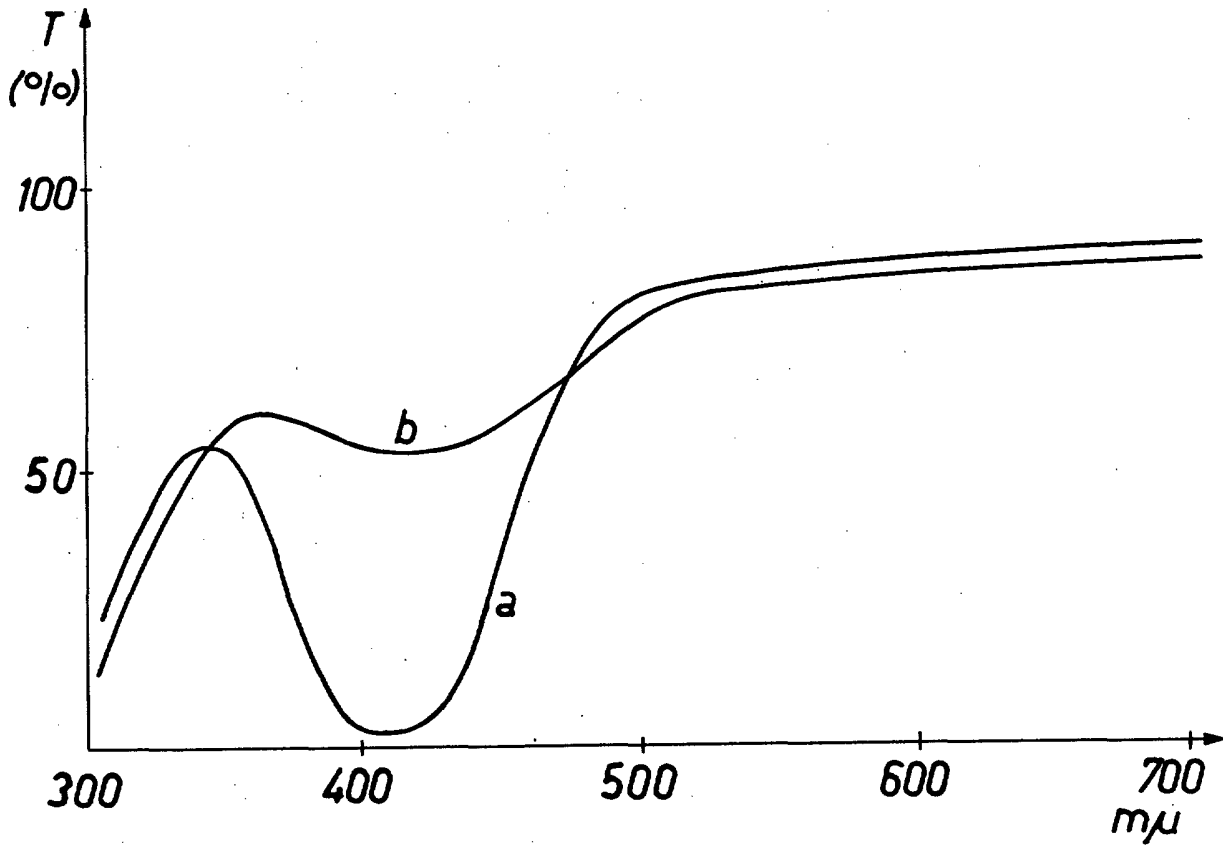
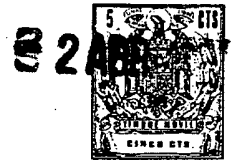


Fig.3.

Barcelona, 2 de abril de 1.974
p.a.

24511/2