

254296

27 ENE 1960

P.- 19.090

No A 44701 Clase 2815
File S-93 PBW (IJR)



254296

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 PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en One Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE FORMAR UNA PELICULA QUE CONTIENE OXIDO DE COBALTO".

La presente invención se refiere al tratamiento de láminas de vidrio, y cubre específicamente un método de obtener una base refractaria con un recubrimiento de reducida transmisión de calor y de luz.

5 Cuando las bases refractarias tales como láminas de vidrio se caldean a una temperatura superior al punto de descomposición de una sal orgánica de cobalto, tal como el acetato de cobalto, en el que la temperatura es superior a unos 204°C, pero inferior a la temperatura a la cual funde la base, y se
10 pone en contacto una superficie de la base caldeada con un

254296



compuesto que contiene disuelta la sal de cobalto, se forma una película que tiene óxido de cobalto como ingrediente esencial y posee ciertas propiedades convenientes de transmisión del calor y de la luz. Cuando este recubrimiento se forma sobre una
5 lámina de vidrio, el artículo resultante es apropiado para obtener un cierre de vidriería que posea propiedades de transmisión de calor inferiores a las de una lámina sin recubrir, ya que el recubrimiento sirve de pantalla térmica para la parte del artículo recubierta.

10 Las películas hechas a base de compuestos de acetato de cobalto tienden a formar manchas o granos a menos que se tomen precauciones especiales en la manipulación de los compuestos formantes de película que contienen el acetato de cobalto, antes de proyectarlos por aspersion sobre las láminas de vidrio
15 caldeadas. Estas precauciones pueden exigir una ebullición, una agitación y otros tratamientos cuyo resultado sea, ya mejorar la solubilidad del acetato de cobalto, o bien formar complejos de cobalto que liberen iones de cobalto con facilidad, al contacto con una superficie refractaria caliente, y que sean
20 más fácilmente solubles en el compuesto formante de película que los iones de cobalto obtenidos por ionización del acetato de cobalto en solución. Estas precauciones especiales son lentas y costosas, pero se vienen considerando necesarias para mejorar la uniformidad de las propiedades ópticas de la película obtenida.
25

Los experimentos realizados en el pasado con sales inorgánicas de cobalto han demostrado ser infructuosos en la obtención de recubrimientos que posean las deseadas características de uniformidad, transmisibilidad de calor y luz, y color
30 neutro. El nitrato y el perclorato de cobalto, según se ha

254296

27



visto, son adecuados para formar recubrimientos, pero las características de estos recubrimientos no son adecuadas para pantallas térmicas transparentes. El cloruro de cobalto y el sulfato de cobalto forman polvo, en lugar de película, al tomar contacto con superficies de vidrio calientes.

Un objeto de la presente invención consiste en formar películas de adecuada transmisibilidad de calor y luz, que se encuentren también exentas de formaciones de manchas y grancs y no necesitan un especial manejo o tratamiento del compuesto utilizado para formar estas películas. Conforme a la presente invención, se habilita un método de formación de una película que contiene óxido de cobalto como ingrediente principal, sobre una base refractaria, poseyendo dicha película una reducida transmisión de calor y de luz y hallándose sensiblemente exenta de formación de grancs, método que comprende las etapas de caldear la base a una temperatura superior al punto de descomposición de una sal orgánica de cobalto pero inferior a la temperatura a la cual funde la base, y poner en contacto una superficie caliente de la misma con un compuesto que contiene una solución de la sal orgánica de cobalto en un disolvente orgánico, siendo dicha sal de cobalto de un ácido orgánico superior, que contiene al menos tres átomos de carbono. Como aditamentos se emplean, cuando conviene, compuestos orgánicos semejantes de otros metales como, por ejemplo, níquel, estaño o hierro.

Como muchos de los compuestos orgánicos de cobalto que resultan adecuados para el uso en tal formación de película son también útiles como secantes en la industria de la pintura, se pueden encontrar fácilmente en el comercio. Los compuestos de cobalto de la clase empleada mantienen la estabi-

254296



5 lidad de la solución, de modo que el compuesto formante de película que contenga sales superiores de cobalto en solución puede ser aplicado por aspersion o a pistola sobre una superficie de vidrio caldeado, para obtener un recubrimiento deseado que comprenda óxido de cobalto como ingrediente esencial, sin tener que adoptar las especiales precauciones necesarias con el acetato de cobalto.

10 Entre las sales orgánicas superiores de cobalto que han resultado adecuadas se encuentran el linoleato de cobalto, el resinato de cobalto, el talato de cobalto, el naftenato de cobalto y el octoato de cobalto. Como las sales linoleato, resinato y talato están hechas partiendo de ácidos oxidables, pueden mostrar cierta tendencia a cambiar con el tiempo. Las sales naftenato y octoato provienen de ácidos orgánicos saturados, no oxidantes. Por consiguiente, estas últimas son más estables.

15 Otras sales orgánicas superiores de cobalto que formaban películas superiores en calidad de grano incluyen las procedentes de ácidos orgánicos que poseen al menos tres átomos de carbono, tales como el propionato de cobalto, benzoato de cobalto, etoxipropionato de cobalto, y estearato de cobalto. El adipato de cobalto, azelato de cobalto, cuprionato de cobalto, metacrilato de cobalto, malonato de cobalto, succinato de cobalto, itaconato de cobalto, sebacato de cobalto, glutarato de cobalto, pimelato de cobalto, suberato de cobalto y terc-butil-benzoato de cobalto son también materiales adecuados para la formación de películas.

20
25
30 Los linoleatos provienen de los ácidos mixtos de aceite de linaza, y los resinatos de los ácidos de resinas naturales. Los ácidos de los talatos se obtienen del ácido tállico (tall oil) que es una mezcla de ácidos grasos y ácidos resínicos con

254296



un margen de composición comprendido entre 42 y 51% en peso de los ácidos grasos, 51 a 42% de los resínicos y aproximadamente un 7% de materia insaponificable. Los ácidos grasos son principalmente el ácido oleico y el linoleico.

5 El naftenato de cobalto procede de ácidos nafténicos obtenidos como subproducto de la refinación del petróleo. Corresponden a las fórmulas generales $C_n H_{2n-2} O$, $C_n H_{2n-4} O$ y $C_n H_{2n-6} O$, y contienen derivados tanto del ciclopentano como del ciclohexano.

10 Los ácidos nafténicos son unos compuestos saturados no fácilmente susceptibles de oxidación. Por tanto, los naftenatos de cobalto constituyen buenos componentes de materiales de recubrimiento. El octoato de cobalto, procedente del ácido octoico (también conocido como ácido 2-etil-hexoico) es el compuesto orgánico de cobalto preferido a causa de sus superiores propiedades de formación de película, solubilidad y estabilidad de composición química, incluso al cabo de un considerable período de reposo.

15 En la tabla I se exponen varias características de compuestos orgánicos de cobalto disponibles en el comercio, todos los cuales resultan adecuados para su empleo en compuestos de obtención de películas de transmisión reducida de calor y de luz, esencialmente exentas de formaciones de manchas y granos al ser aplicadas por aspersión o a pistola sobre una superficie caldeada de vidrio o de otros materiales cerámicos. La única precaución que es preciso tomar consiste en utilizar el compuesto dentro de unas dos semanas, aproximadamente, a partir de su preparación, cuando el secante utilizado es un linoleato, un resinato o un talato. Los octoatos y naftenatos, por ser saturados, tienen una mayor duración de almacenamiento y,



9542

5 por tanto, no es necesaria tal precaución. Por ejemplo, una solución de octoato de cobalto almacenada durante más de seis meses dió unas películas de óxido de cobalto de contextura superior, al ser aplicada a pistola sobre bases de vidrio caldeado.

TABLA I

<u>Tipo</u>	<u>% sólidos</u>	<u>% metal</u>	<u>Peso específico</u>	<u>Viscosidad poises</u>
Linoleato	100	4,26	0,97	Líquido espeso
Linoleato	100	8,50	1,03	Sólido
10 Resinato	100	3,0	1,11	Sólido
Naftenato	56	6,0	0,96	0,5
Naftenato	100	10,0	1,15	Pasta
Octoato	40	6,0	0,90	0,5
Talato	45,4	4,0	0,90	0,5
15 Talato	74,6	6,0	0,98	3,7

20 Cuando se agregan sales orgánicas de níquel, estaño o hierro a los compuestos formantes de película, la duración de las películas formadas aplicando a pistola octoatos de cobalto resulta muy mejorada. El naftenato de níquel, que se encuentra fácilmente en el mercado, mejora la duración de la película, y se utiliza en operaciones comerciales de aplicación por aspersión, aun cuando los octoatos de níquel o de hierro dan mejores resultados. Los aditamentos que contienen tanto el naftenato de níquel como el octoato de estaño se combinaban asimismo dando una superior duración a las películas obtenidas por aspersión, o aplicación a pistola, del octoato de cobalto.

25 Los aditamentos que favorecen la duración pueden agregarse en cualquier momento hasta en un 50% en peso, aproximadamente, de níquel o alrededor de un 20% en peso de hierro o en un 30% en peso de estaño, en relación con el peso del cobalto con-

254296



tenido en la sal orgánica de cobalto utilizada como agente pro-
motor de la película, sin perjudicar en grado importante las
propiedades de reflexión térmica características de las pelí-
culas de óxido de cobalto. Ahora bien, se ha descubierto que
5 la adición de aproximadamente un 10% de metal de aditamento,
en relación con el cobalto, constituye un óptimo compromiso
para mejorar la duración de la película y su resistencia a la
intemperie, y reducir al mínimo todo efecto que tienda a debi-
litar las inherentes características reductoras de la transmi-
10 sión del calor que posee la película de óxido de cobalto obte-
nida.

Las soluciones de sales orgánicas de cobalto que contie-
nen hasta un 12% en peso de cobalto, basado en la solución, se
han venido utilizando para obtener películas de contextura
15 aceptable. Ahora bien, el octoato de cobalto con un 6% de con-
tenido en peso de cobalto, basado en la solución, se encuentra
disponible en el mercado y produce resultados superiores a los
de cualquier otro secante de cobalto disponible en el comercio.
El líquido de aspersion que se obtiene disolviendo octoato de
20 cobalto, con un contenido de cobalto del 6%, en un disolvente
orgánico, se atomiza mejor y proporciona una contextura más
lisa que la misma solución de octoato con un 12% de contenido
en peso de cobalto, basado en la solución.

Como disolvente para los compuestos formantes de pelícu-
25 la puede utilizarse todo disolvente orgánico de secantes metá-
licos ya conocido, tal como cualquier compuesto alifático o
aromático capaz de disolver las sales orgánicas de cobalto
utilizadas y lo bastante volátil para evaporarse rápidamente
a la temperatura de formación de la película. Como ejemplos
30 pueden citarse los alcoholes, hidrocarburos y derivados halo-

1296



genados, tanto alifáticos como aromáticos. Se han venido utilizando como disolventes los xilenos, porque las sales orgánicas de cobalto utilizadas se encuentran en el mercado disueltas en xilol.

5 Si bien la presente invención se refiere particularmente al recubrimiento de vidrio del tipo de sosa-cal-sílice, tal como vidrio plano y vidrio estirado, la invención es también aplicable al recubrimiento de otras sustancias vitreas, bien transparentes u opacas, que puedan servir de base para los recubrimientos. El vidrio al borosilicato, el coron-glass al bario, 10 cuarzo, china, porcelana, mica, vidrio al fosfato, vidrio al plomo para rayos X, carburo de silicio y otros diversos materiales refractarios no metálicos, pueden recubrirse con capas del tipo descrito.

15 EJEMPLO I

Se preparó una solución que contenía 10 partes en volumen de solución de octoato de cobalto (6% en peso de cobalto en xilol) por cada parte en volumen de solución de naftenato de níquel (6% en peso de níquel en xilol). Se tomaron unas láminas de vidrio de aproximadamente 1,8 m. de longitud, 6,4 mm. de espesor y 1,3 m² de área, y se caldearon individualmente durante cuatro minutos en un horno mantenido a una temperatura de 676,5±0, hallándose sostenidas en un molde periférico de doblado de láminas de vidrio. La composición del vidrio, en 20 partes en peso, era esencialmente la que sigue:

25	SiO ₂	-	71,47%
	NaO	-	13,11% (incluido alrededor de un 0,5% de K ₂ O como impureza)
	CaO	-	11,67%
30	MgO	-	2,40%

254296

27



	Fe_2SO_4	-	0,48%
	FeCl	-	0,12%
5	Al_2O_3	-	0,19% (incluidos alrededor de un 0,04% a 0,03% de TiO_2 y alrededor de un 0,01% de Zr_2O_3 como impurezas)
	Fe_2O_3	-	0,56%

Como consecuencia de este tratamiento térmico, la superficie de cada lámina de vidrio llegó a una temperatura comprendida entre 593°C y 604,4°C. A cada lámina, una vez retirada del
 10 horno, se le aplicó inmediatamente por aspersion, durante un periodo no superior a 20 segundos y en una banda de 33 cm. de ancho que se extendía a lo largo de un borde lateral de la lámina caldeada, una cantidad de solución aproximadamente igual
 a 100 gramos. Los recubrimientos resultantes tenían un espesor
 15 aproximado de 50 milimicras, y las áreas recubiertas presentaban del 25 al 30% de transmisión de luz visible y 18 a 24% de transmisión de energía total, después del doblado y temple sucesivos.

Las películas obtenidas por aspersion tenían una textura
 20 superior a la de las películas producidas en láminas de vidrio equivalentes a base de aplicar por aspersion compuestos de acetato de cobalto con un 10% de contenido de acetato de níquel en peso, con respecto al acetato de cobalto, que o no se trataron de modo especial o no se utilizaron después del
 25 especial tratamiento. Las características de duración y resistencia de las películas producidas por el método del ejemplo I eran esencialmente las mismas que las de películas obtenidas por aspersion de compuestos de acetato de cobalto y acetato de níquel.

30 Para operaciones comerciales, cada Kg. del compuesto

254296



formante de película descrito en el ejemplo I suministró recubrimientos adecuados para unas 17 láminas de vidrio recubiertas en bandas de aproximadamente 1,8 metros de longitud por 33 cm. de ancho.

5

EJEMPLO II

Se formaron películas aceptables en láminas de vidrio plano de sosa y cal, de 30,5 cm. x 15,2 cm. x 6,4 mm. por caldeo de varias láminas de vidrio plano en un horno de mufla, cuya temperatura ambiente era de 676,5°C, durante un período de 4 minutos, elevándose así la temperatura de la superficie del vidrio a unos 604,4°C. A cada lámina de vidrio se le aplicó, inmediatamente de retirada del horno, una de las sales orgánicas de cobalto que a continuación se indican, para formar una película sobre la lámina. El objeto de esta serie de experimentos era el de determinar si los compuestos orgánicos de cobalto que se indican formaban películas aceptables. Todos los compuestos que acto seguido se relacionan dieron películas aceptables, clasificadas por su formación de grano entre A, como la mejor, y D como inaceptable.

20

TABLA II

<u>Compuesto de cobalto</u>	<u>% cobalto en xilol</u>	<u>Volumen de aspersion</u>	<u>Tiempo de aspersion</u>	<u>Calidad de apariencia</u>
Octoato	6%	5 cm ³	3 segs.	A
Mtoxipropionato	9%	5 cm ³	4 segs.	A-
25 Benzoato	6%	7 cm ³	5 segs.	B+
Estearato	6%	9 cm ³	6 segs.	B-

Los compuestos arriba indicados se aplicaron asimismo sobre vidrio plano teñido que contenía aproximadamente un 0,5% en peso de Fe₂O₃ y, por lo demás, semejante en su composición al vidrio plano de sosa y cal.

30



Por comparación, un acetato de cobalto con un contenido del 6% en peso de alcohol 3A dió una película granosa, inaceptable, al ser aplicado por aspersion sin tratamiento previo.

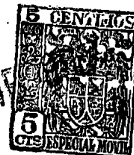
5 Asimismo por comparación, con una solución acuosa de CoCl_2 de un contenido de cobalto del 40 al 50% en peso, basado en la solución, se obtuvo un polvo, en lugar de una película, al aplicarla por aspersion sobre una lámina de vidrio caldeada.

10 La conclusión a que se llega con dichos experimentos es la de que el óxido de cobalto es el mejor ingrediente formante de película, y que las sales orgánicas de cobalto procedentes de ácidos cuyos radicales contienen al menos 3 átomos de carbono producen unas películas reflectoras de calor y luz comercialmente aceptables, que tienen el óxido de cobalto como ingrediente pelicular principal.

15 Pueden obtenerse otras películas de óxido metálico, tales como de óxidos de cobre, cinc, circonio, cerio, manganeso, estaño, vanadio y cromo, así como los de cobalto, níquel y hierro, bien en cantidades superiores al 99% en peso o bien adecuadamente mezclados con otros óxidos; y ello mediante aplicación
 20 por aspersion de un compuesto que contenga una o más sales organo-metálicas sobre una superficie de una lámina o base refractaria caldeada. Las películas resultantes tienen unas características ópticas o eléctricas semejantes a las que se encuentran en películas de óxidos metálicos y sus mezclas, anteriores a este invento. Ahora bien, las películas de óxidos metálicos resultantes de la aplicación de secantes metálicos son
 25 más uniformes y se ven menos afectadas de áreas engruesadas que las películas obtenidas por procedimientos anteriores a esta invención.
 30

254286

27 EN



5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A.,
el 24 de Diciembre de 1958, bajo el número 782.625 y a la pre-
sentada el 12 de Noviembre de 1959, bajo el número 854.209, se
acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto so-
bre Propiedad Industrial.

N O T A

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan
para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención
en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un método de formar una película que contiene óxido
de cobalto como ingrediente principal sobre una base refracta-
ria, teniendo dicha película baja transmisión del calor y de
la luz y estando sustancialmente libre de granulosidad, que
comprende calentar la base a una temperatura por encima del
punto de descomposición de una sal orgánica de cobalto pero
por debajo de la temperatura a que funde la base, y poner en
20 contacto una superficie caliente de la misma con una composi-
ción que comprende una solución de la sal orgánica de cobalto
en un disolvente orgánico, caracterizado porque la sal de co-
balto es de un ácido orgánico superior que contiene por lo me-
nos 3 átomos de carbono.

25 2.- Un método según el punto 1.-, caracterizado porque
la composición contiene además una sal orgánica de hierro,
níquel o estaño o mezclas de las mismas, siendo el contenido
máximo de metal de dicha sal orgánica adicional, referido al
cobalto, 50% en peso de níquel, 20% en peso de hierro y 8%
en peso de estaño.

30 3.- Un método según el punto 2.-, caracterizado porque

254296

27



la composición contiene hasta 12% en peso de cobalto referido a la solución y aproximadamente 10% en peso de níquel referido al cobalto.

5 4.- Un método según el punto 3a, caracterizado porque la composición contiene aproximadamente 4% en peso de estaño referido al cobalto.

5a.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la sal es de un ácido mono-carboxílico.

10 6a.- Un método según el punto 5a, caracterizado porque el ácido mono-carboxílico contiene al menos 8 átomos de carbono.

7a.- Un método según el punto 6a, caracterizado porque la sal es octoato de cobalto.

15 8a.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la base es vidrio.

9a.- Un método de formar una película que contiene óxido de cobalto.

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

20 Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ENE 1960

P.A.
Alberto de Haza
Ingeniero

JM