

274256



274256

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE SOCIETE DES VERRERIES INDUSTRIELLES REUNIES DU LOING, DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN PARIS (2) FRANCIA-27, Rue de la Michodiére

s o b r e:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE VIDRIOS OPACOS CON UN COEFICIENTE DE DILATACION PEQUEÑO".-

\*\*\*\*\*

La presente invención tiene por objeto unos vidrios opacos con un coeficiente de dilatación pequeño, cuya opacidad puede variar desde una opalescencia ligera hasta una opacidad total, y que se obtienen sin necesidad de los agentes clásicos para poner el vidrio opaco como son los fluoruros y fosfatos.

5

Los vidrios según la invención resultan de la introducción en el sistema ternario  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{M}_2\text{O}$  de un agente para poner opaco formado por uno o varios óxidos de los

274256



metales siguientes: Zn, Mg, Ca, Ba, Ni, Co, Mn, Cu las proporciones moleculares de los diversos componentes están determinadas del siguiente modo: - los óxidos formadores  $B_2O_3 + SiO_2$  se introducen en la proporción del 75 al 95%, la proporción  $B_2O_3/SiO_2$  puede oscilar entre 0,1 y 0,6.

- los óxidos metálicos que desempeñan el papel de agentes para poner opaco al vidrio se utilizan en porcentajes comprendidos entre el 3 y el 24%.

- los óxidos modificadores monovalentes  $M_2O$  que comprenden esencialmente  $Li_2O, K_2O, Na_2O$ , se introducen en las proporciones del 1 al 7% conservando la relación de los óxidos  $M_2O$  con los óxidos para poner opaco el vidrio entre 0,1 y 1; estos límites, en el caso de litio, modificar hasta 0,07 y 1,5.

- el  $Al_2O_3$  sólo se admite en una proporción inferior al 1%.

Los vidrios obtenidos de acuerdo con la invención tienen un coeficiente de dilatación medio entre 20 y 300°C comprendido entre  $-25$  a  $50 \times 10^{-7}$ .

Estos vidrios se obtienen sin la intervención de fluoruro ni de fosfatos. Por consiguiente en su elaboración no se tropieza con el inconveniente que ofrece el empleo de estos agentes para poner opaco el vidrio; la dificultad de obtener productos homogéneos, y en el caso del fluoruro, la volatilización parcial del agente de poner opaco, lo que supone:

-una disminución en la opacidad u opalización de la superficie,

-un ataque de las paredes de los hornos,

-un desprendimiento de gas y de vapores, nocivos para la agricultura, prohibido por los reglamentos



administrativos.

274256

La proporción de óxidos del tipo  $M_2O$  a utilizar, depende del grado de opacidad deseado, así como del valor del coeficiente de dilatación que se pretende lograr.

5 La modificación de la relación de los óxidos  $M_2O$  con los óxidos de poner opaco el vidrio, en el sentido creciente, permite pasar de un vidrio opaco a un vidrio de una opalescencia ligera, quedando todas las demás propiedades iguales. La modificación de la naturaleza de los óxidos y  
10 de la relación en que entran los óxidos alcalinos y los de poner opaco el vidrio, así como la relación entre el  $SiO_2$  y el  $B_2O_3$  es particularmente cómoda o tolerante para modificar las características físicas de los vidrios producidos según la invención: coeficiente de dilatación, viscosidad,  
15 facilidad de trabajo, características dieléctricas.

Para una elección apropiada de los óxidos de poner opaco y de su relación con los óxidos alcalinos, se puede hacer salir un grado de opacidad determinado, bien en el momento de la elaboración misma de las piezas fabricadas por  
20 fundición, insuflación, prensadura, laminado, etc,....bien por un tratamiento térmico ulterior de estas piezas.

Este último modo de desarrollar la opalización permite obtener una materia cuyo aspecto se parezca al de la procelana, pero cuya textura presente al examen microscópico una  
25 homogeneidad y una finura todavía mayores. Los objetos obtenidos por este procedimiento son susceptibles de recibir una decoración o adorno por los procedimientos clásicos. La elevada temperatura donde se sitúa la zona de transformación de los vidrios de la invención facilita esta operación.

30 Los boro-silicatos industriales conocidos, ricos en sílice y que poseen un coeficiente de dilatación próximo a 30 x



274256

-10<sup>-7</sup> entre 20 y 300°C, necesitan unas temperaturas de elaboración muy elevadas. Hay que hacer notar que los vidrios según la invención, aunque se aproximen a los vidrios conocidos desde el punto de vista de su contenido de sílice y del valor bajo de su coeficiente de dilatación, necesita unas temperaturas de elaboración considerablemente menos elevadas. A estas temperaturas su viscosidad es considerablemente inferior a la de los vidrios conocidos sometidos a la misma temperatura.

La razón de éste hecho proviene del paso de la curva de variación de viscosidad en función de la temperatura, que para los vidrios conforme a la invención, es más rápido que para los vidrios silíceos citados.

Para la elaboración de los vidrios de acuerdo con la invención, el valor relativamente bajo de su viscosidad a una temperatura elevada, al facilitar la afinación permite evitar el empleo de los afinadores habituales, tales como los sulfatos, cloruros, yoduros, bromuros o fluoruros, en la mezcla vitrificable, siempre que se respeten los límites de las proporciones moleculares de los diversos componentes. En particular, puede resultar ventajoso eliminar el sulfato sódico de la mezcla vitrificable, porque puede ser la causa de un ataque de los refractarios silico-aluminosos, susceptibles de acarrear una elevación perjudicial del contenido de alúmina del baño, si el horno de elaboración se ha construido con estos refractarios.

Aunque la característica principal de la presente invención es la realización de un vidrio opalino sin la intervención de los agentes de poner opaco utilizados habitualmente, también puede resultar ventajoso, en algunos casos, el añadir una pequeña cantidad de fluoruro, el porcentaje molecular de F, se pasará preferentemente del 4% y con fosfato, el porcentaje molecu-

274256



lar de  $F_2O_5$  no pasará preferentemente del 2% solo o en la mezcla, pero siempre en proporciones muy inferiores a las que se precisan para obtener una opalización directa. También se puede introducir igualmente el óxido de cerio, agente para poner opaco utilizado en la industria del esmalte, con preferencia en porcentaje molecular que no pasen del 5%.

A continuación se indica a título de ejemplos no limitativos la composición química de vidrios que se han puesto opacos de acuerdo con la invención, así como la modificación de la relación de los óxidos  $B_2O_3/SiO_2$  y de los óxidos  $M_2O$  con los óxidos de poner opaco el vidrio, que permite pasar de una opalescencia ligera a una fuerte.

Composición de la mezcla vitrificable: EJEMPLO I                      EJEMPLO II

	Sílice	100		100
	Anhídrido bórico	46,2		46,2
15	Óxido de zinc	7,7		7,7
	Cloruro potásico	4,6		1,5
	Sulfato sódico	4,6		1,5
	<u>Oxidos componentes:</u>	<u>en peso</u>	<u>en mol.</u>	<u>en peso</u> <u>en mol.</u>
	$SiO_2$	63,0	67,1	64,4      68,0
20	$B_2O_3$	29,0	26,4	29,7      27,0
	ZnO	4,8	3,8	4,9      4,0
	$K_2O$	1,9	1,3	0,6)      0,9
	$Na_2O$	1,3	1,3	0,4)      0,9
		100,0	99,9	100,0      99,9
25	$B_2O_3/SiO_2$	=	0,39	=      0,39
	$M_2O/$ óxidos de poner opaco =		0,70	=      0,21
	$\frac{300}{20} \cdot 10^7$	=	36	=      35

30 Ligera opalescencia con un espesor de 4 mm.      Opalescencia muy fuerte con un espesor de 4 mm.

Estos vidrios opalificados se han obtenido por fusión a

274256



una temperatura de 1580°C.

Se puede conseguir una opacidad más marcada utilizando la siguiente composición:

EJEMPLO III

5	<u>Composición mezcla vitri- ficable:</u>	<u>Composición de óxidos:</u>		
			<u>en peso</u>	<u>en mol.</u>
	Sílice 100	SiO <sub>2</sub>	70,7	74,0
	Acido bórico 33	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,2	11,8
10	Oxido de zinc 12,7	ZnO	9,0	6,9
	Carbonato Cálcico 11,3	CaO	4,5	5,0
	Cloruro potásico 2,1	K <sub>2</sub> O	0,9	0,6
	Sulfato sódico 5,6	Na <sub>2</sub> O	<u>1,7</u>	<u>1,7</u>
			100,0	100,0
15		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	=	0,16
		M <sub>2</sub> O/ óxidos para poner opaco		0,33
20		$\frac{300}{20} \cdot 10^7 =$	32	

El ejemplo siguiente se refiere a un vidrio transparente en el momento del lamánado efectuado en las mismas condiciones que para los ejemplos precedentes, y que se convierte en opaco por un tratamiento térmico de 1 hora a 900°C.

EJEMPLO IV

25	<u>Composición mezcla vitri- ficable:</u>	<u>Composición de óxidos</u>		
			<u>en peso</u>	<u>en mol.</u>
	Sílice 100	SiO <sub>2</sub>	62,3	66,5
30	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 46	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,8	26,3
	ZnO 7,7	ZnO	4,8	3,8
	KCl 6,2	K <sub>2</sub> O	2,4	1,6
	SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> 6,2	Na <sub>2</sub> O	<u>1,6</u>	<u>1,7</u>
			99,9	99,9



274256

Composición de óxidos:

	<u>en peso</u>	<u>en mol.</u>
$B_2O_3/SiO_2$	=	0,39
$M_2O/$ óxidos de poner opaco		0,88
5	300 . 10 <sup>7</sup>	= 38
	20	

Los ejemplos siguientes dan la composición de diversos vidrios producidos de acuerdo con la invención, e indican su coeficiente de dilatación y su matiz.

<u>EJEMPLOS:</u>	V	VI	VII			
<u>Composición de la mezcla vitrificable:</u>						
Sílice	100	100	100			
15 $B_2O_3$	21,4	19,5	19,5			
ZnO	15,7	-	-			
$CO_3Ca$	-	27,8	-			
$CO_3Ba$	-	-	20,1			
ZCl	-	2,1	2,1			
20 $SO_4Na_2$	2,8	3,5	3,5			
$CO_3Na_2$	2,1	-	-			
NaCl	2,5	-	-			
<u>Oxidos componentes:</u>	<u>peso</u>	<u>mol.</u>	<u>peso</u>	<u>mol.</u>	<u>peso</u>	<u>mol.</u>
$SiO_2$	71,0	74,9	72,5	73,7	72,6	80,0
25 $B_2O_3$	15,2	13,7	14,1	12,3	14,1	13,3
ZnO	11,2	8,7	-	-	-	-
CaO	-	-	11,3	12,3	-	-
BaO	-	-	-	-	11,3	4,9
$K_2O$	-	-	0,9	0,6	0,9	0,6
30 $Na_2O$	2,6	2,6	1,1	1,1	1,1	1,2
	100,0	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0
$B_2O_3/SiO_2$		0,18		0,17		0,17
$M_2O/$ óxidos para poner opaco		0,25		0,14		0,37



274256

α 300 . 10<sup>7</sup>  
20

28

37

35

matiz o tinte		blanco-azulado		blanco		blanco		
<u>EJEMPLOS:</u>		<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>			
<u>Composición de la mezcla vitrificable:</u>								
5	Sílice	100	100	100	100			
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,5	19,5	19,5	19,5			
10	NiO	18,8	-	-	-			
	CO <sub>3</sub> Mn	-	25,8	-	-			
	CoO	-	-	18,8	-			
	CuO	-	-	-	18,8			
	KCl	2,1	2,1	2,1	2,1			
15	SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	3,5	3,5	3,5	3,5			
	<u>Oxidos componentes:</u>	<u>peso</u>	<u>mol.</u>	<u>peso</u>	<u>mol.</u>	<u>peso</u>	<u>mol.</u>	
	SiO <sub>2</sub>	70,9	74,6	72,4	75,6	70,9	74,6	
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,8	12,4	14,1	12,6	13,8	12,5	
	NiO	13,8	11,2	-	-	-	-	
20	MnO	-	-	11,5	10,1	-	-	
	CoO	-	-	-	-	13,3	11,1	
	CuO	-	-	-	-	-	13,3	
	K <sub>2</sub> O	0,9	0,6	0,9	0,6	0,9	0,6	
	Na <sub>2</sub> O	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	
25		100,0	99,9	100,0	100,0	100,0	99,9	
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> =		0,17		0,17		0,17	
	M <sub>2</sub> O/ óxidos para poner opaco		0,15		0,17		0,16	
30		34		33		31	25	
	Tinte	gris-verde		gris-ro-saceo		azul	amarillento	

α 300 . 10<sup>7</sup>  
20



274256

<u>EJEMPLOS:</u>		<u>XII</u>		<u>XIII</u>		<u>XIV</u>		<u>XV</u>	
<u>Composición de mezcla vitrificable:</u>									
	Sílice	100		100		100		-	
5	Arena	-		-		-		100	
	Anhídrido bórico	22,9		19,5		18,3		-	
	Acido bórico	-		-		-		37,2	
	Oxido de zinc	11,4		-		11,3		14,1	
	Carbonato de magnesio	-		32,8		5,65		-	
10	Carbonato cálcico	-		-		9,90		-	
	Cloruro potásico	4,3		2,1		-		2,1	
	Fosfato cálcico	-		-		-		4,5	
	Sulfato sódico	2,8		2,8		2,8		5,65	
	Carbonato sódico	-		2,1		4,20		-	
15	<u>Oxidos componentes:</u>	<u>peso</u>	<u>mol.</u>	<u>peso</u>	<u>mol.</u>	<u>peso</u>	<u>mol.</u>	<u>peso</u>	<u>mol.</u>
	SiO <sub>2</sub>	72,5	76,4	72,0	69,7	70,6	72,7	69,8	74,0
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,5	14,9	14,0	11,6	13,0	11,4	14,6	13,4
	ZnO	8,2	6,4	-		8,0	6,1	9,8	7,7
	MgO	-		11,3	16,4	1,9	2,9	-	
20	CaO	-		-		3,9	4,3	1,7	1,9
	K <sub>2</sub> O	1,9	1,3	0,9	0,6	-		0,9	0,6
	Na <sub>2</sub> O	0,8	0,9	1,8	1,6	2,6	2,6	1,7	1,7
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-		-		-		1,4	0,6
		99,9	99,9	100,0	99,9	100,0	100,0	99,9	99,9
25	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>		0,19		0,17		0,15		0,18
	M <sub>2</sub> O/ óxidos opacificantes		0,34		0,13		0,19		0,24
			27		35		34		30
30	Pasta	opalescente		blanca		blanca		blanca	

A título indicativo, la transparencia determinada en el dominio espectral situado en torno a 530m por medio del aparato ELREPHO de Zeiss, se caracteriza por los valores siguientes para los ejemplos



EJEMPLO IV BIS

274256

Composición de la mezcla vitrificable:Oxidos componentes:

			peso	moléculas
5	Sílice	100	SiO <sub>2</sub>	62,3 66,5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,8 26,3
	ZnO	7,7	ZnO	4,8 3,8
	Carbonato potásico	5,73	K <sub>2</sub> O	2,4 1,6
	Carbonato sódico	4,63	Na <sub>2</sub> O	<u>1,6</u> <u>1,7</u>
10				99,9 99,9

EJEMPLOS:

	<u>V BIS</u>	<u>VI BIS</u>	<u>VII BIS</u>
Sílice	100	100	100
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,4	19,5	19,5
ZnO	15,7	-	-
15 CO <sub>3</sub> Ca	-	27,8	-
CO <sub>3</sub> Ba	-	-	20,1
CO <sub>3</sub> K	-	1,94	1,94
CO <sub>3</sub> Na	6,45	2,62	2,62

Oxidos componentes:

	<u>peso moléc.</u>		<u>peso molec.</u>		<u>peso moléc.</u>	
20 SiO <sub>2</sub>	71,0	74,9	72,5	73,7	72,6	80,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,2	13,7	14,1	12,3	14,1	13,3
ZnO	11,2	8,7	-	-	-	-
CaO	-	-	11,3	12,3	-	-
25 BaO	-	-	-	-	11,3	4,9
K <sub>2</sub> O	-	-	0,9	0,6	0,9	0,6
Na <sub>2</sub> O	<u>2,6</u>	<u>2,6</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,2</u>
	100,0	99,9	99,9	100,0	100,0	100,0

30 Composición de la mezcla vitrificable:

	<u>VIII BIS</u>	<u>IX BIS</u>	<u>X BIS</u>	<u>XI BIS</u>
Sílice	100	100	100	100
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,5	19,5	19,5	19,5
NiO	18,8	-	-	-
CO <sub>3</sub> Mn	-	25,8	-	-



12.-

274:56

	<u>VIII BIS</u>	<u>IX BIS</u>	<u>X BIS</u>	<u>XI BIS</u>
CoO	-	-	18,8	-
CuO	-	-	-	18,8
CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub>	1,94	1,94	1,94	1,94
5 CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub>	2,62	2,62	2,62	2,62

Oxidos componentes:

	<u>peso</u>	<u>moléc.</u>	<u>peso</u>	<u>molec.</u>	<u>peso</u>	<u>molec.</u>	<u>peso</u>	<u>molec.</u>
SiO <sub>2</sub>	70,9	74,6	72,4	75,6	70,9	74,6	70,9	75,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,8	12,4	14,1	12,6	13,8	12,5	13,8	12,6
10 NiO	13,3	11,2	-	-	-	-	-	-
MnO	-	-	11,5	10,1	-	-	-	-
CoO	-	-	-	-	13,3	11,1	-	-
CuO	-	-	-	-	-	-	13,3	10,6
K <sub>2</sub> O	0,9	0,6	0,9	0,6	0,9	0,6	0,9	0,6
15 Na <sub>2</sub> O	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>	<u>1,1</u>
	100,0	99,9	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0	99,9

EJEMPLOS:

Composición de mezcla  
vitrificable:

	<u>XII BIS</u>	<u>XIII BIS</u>	<u>XIV BIS</u>	<u>XV BIS</u>
20 Sílice	100	100	100	-
Arena	-	-	-	100
Anhídrido Bórico	22,9	19,5	18,3	-
Acido bórico	-	-	-	37,2
25 Óxido de zinc	11,4	-	11,3	14,1
Carbonato magnesio	-	32,8	5,65	-
Carbonato cálcico	-	-	9,90	-
fosfato cálcico	-	-	-	4,5
Carbonato potásico	3,97	1,94	-	1,94
30 Carbonato sódico	2,10	4,20	6,30	4,20

Oxidos componentes:

	<u>peso</u>	<u>molec.</u>	<u>peso</u>	<u>molec.</u>	<u>peso</u>	<u>molec.</u>	<u>peso</u>	<u>molec.</u>
SiO <sub>2</sub>	72,5	76,4	72,0	69,7	70,6	72,7	69,8	74,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,5	14,9	14,0	11,6	13,0	11,4	14,6	13,4

13274256



	<u>peso</u>	<u>molec.</u>	<u>peso</u>	<u>molec.</u>	<u>peso</u>	<u>molec.</u>	<u>peso</u>	<u>molec.</u>
ZnO	8,2	6,4	-		8,0	6,1	9,8	7,7,
MgO	-		11,3	16,4	1,9	2,9	-	
CaO	-		-		3,9	4,3	1,7	1,9
5 K <sub>2</sub> O	1,9	1,3	0,9	0,6	-		0,9	0,6
Na <sub>2</sub> O	0,8	0,9	1,8	1,6	2,6	2,6	1,7	1,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-		-		-		1,4	0,6
	99,9	99,9	100,0	99,9	100,0	100,0	99,9	99,9

Además de las cualidades ya indicadas más arriba, los vidrios  
 10 producidos según la invención presentan igualmente las siguientes  
 ventajas:

- Resistencia al choque mecánico debido verosimilmente a la gran  
 homogeneidad de la fase dispersada .
- Facilidad para conseguir un temple eficaz.
- 15 -Buena resistencia al ataque del agua y de los ácidos .
- Propiedades dieléctricas interesantes con respecto a aplicaciones  
 en electrónica.

Según el procedimiento de la invención se puede obtener por  
 fundición, insuflación, presión, estiramiento, etc.,.... de los obje-  
 20 tos en un principio transparentes pero que se tornan opacos por un  
 tratamiento térmico ulterior, el cual se puede combinar ventajosa-  
 mente con un tratamiento de decoración de dichos objetos con esmal-  
 te.

De los trabajos realizados resulta que por un tratamiento tér-  
 25 mico posterior a la elaboración del objeto, se tiene la posibilidad  
 de conseguir con una gran precisión un grado determinado de opaci-  
 dad. Regulando el tratamiento térmico se pueden limitar las dimen-  
 siones de las partículas difusivas para obtener para un dominio es-  
 pectral escogido, un factor de reflexión difusa apropiada al uso  
 30 a que se destine el objeto tratado.

Así se pueden obtener objetos decorados en los cuales se prac-  
 tica con exactitud de la manera deseada la asociación del adorno y  
 de un color fijo y una opacidad determinados.



274 55

A título de ejemplo se describe a continuación, el tratamiento combinado para poner opaco y esmaltar un vidrio conforme a la invención cuyas características son las siguientes:

	<u>% peso</u>	<u>% moléc.</u>		
5	SiO <sub>2</sub>	62,4	66,6	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> = 0,39
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,8	26,3	
	K <sub>2</sub> O	2,4	1,6	M <sub>2</sub> O/MO = 0,88
	Na <sub>2</sub> O	1,6	1,7	
	ZnO	4,8	3,8	( $\alpha$ 20-300)10 <sup>7</sup> = 38

10 Con este vidrio se obtiene por presión una serie de vasos transparentes. Sobre estos vasos se aplican diferentes adornos por calcomanía.

15 Estos vasos sometidos a una temperatura de 750 a 780°C durante periodos de tiempo diferentes para cada uno de ellos y comprendidos entre unos minutos y 1 hora, presentan opacidades variadas, que aumentan en relación con la duración del tratamiento térmico, y se asocia del modo deseado con la decoración escogida para cada uno de ellos.

#### N O T A

20 En resumen; la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª. Procedimiento para la obtención de vidrios opacos con un coeficiente de dilatación pequeño, caracterizado por incorporarse una cantidad eficaz de que por lo menos un agente para poner opaco el vidrio, escogido de entre el grupo de óxidos de metales divalentes que comprende ZnO, MgO, CaO, BaO, NiO, MnO, CoO, CuO en un borosilicato alcalino que consta esencialmente de porcentajes moleculares de un 75-95% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> más SiO<sub>2</sub>, el porcentaje molecular entre el B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el SiO<sub>2</sub> es de 0,1 a 0,6 de un 1 a un 7% de por lo menos uno de los 30 óxidos de metales alcalinos (R<sub>2</sub>O), el porcentaje molecular de los metales alcalinos con relación al agente o agentes de poner opaco el vidrio será de 0,1 a 1,0, pero en el caso de que se utilice el



274256

litio este porcentaje estará comprendido entre 0,07 y 1,5, y cuando se incluye  $Al_2O_3$  entrará en un porcentaje inferior al 1%, y el contenido de agente o agentes para poner opaco el vidrio en el producto resultante será del 3 a 24%.

5            2<sup>a</sup>.-Procedimiento para la obtención de vidrios opacos con un coeficiente de dilatación pequeño, según la reivindicación anterior, caracterizado porque las materias primas que llevan el agente o los agentes de poner opaco el vidrio se incorporan a los materiales vitrificables que sirven a la fabricación del vidrio al boro-silicato, y la mezcla se somete a la operación de fusión.

10            3<sup>a</sup>.-Procedimiento para la obtención de vidrios opacos con un coeficiente de dilatación pequeño, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contenido en  $SO_3$  y Cl de las materias vitrificables es nulo e inferior a un 2% por peso.

15            4<sup>a</sup>.-Procedimiento para la obtención de vidrios opacos con un coeficiente de dilatación pequeño, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los vidrios contienen una proporción pequeña de por lo menos uno de los tres agentes conocidos de poner opaco; F preferentemente sin que pase del 4% en porcentaje molecular,  $P_2O_5$  preferentemente sin que exceda del 2% en porcentaje molecular,  $CoO_2$  preferentemente sin que pase del 5% en porcentaje molecular.

25            5<sup>a</sup>.-Procedimiento para la obtención de vidrios opacos con un coeficiente de dilatación pequeño, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el vidrio se le dá la forma de un objeto que se pone opaco por un tratamiento térmico ulterior.

30            6<sup>a</sup>.-Procedimiento para la obtención de vidrios opacos con un coeficiente de dilatación pequeño, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para obtener objetos decorados con esmalte, la cocción del adorno se obtiene al mismo tiempo que el objeto se pone opaco por un mismo tratamiento térmico.



274256

7<sup>a</sup>.--PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE VIDRIOS OPACOS CON UN COEFICIENTE DE DILATACION PEQUEÑO.--

Según se describe en la presente memoria que consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 2 de febrero de 1.962