

286568

10 JUL 1963

P.- 33.975

PH. 17.659 Spain vDo/MS

Rehecha 1



286568

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INVENCION  
en  
ESPAÑA

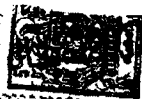
por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa establecida en Emmasingel 29, EINDHOVEN, Holanda, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE UN MATERIAL VITREO ELECTRICAMENTE CONDUCTOR"

La presente invención se refiere a materiales vítreos que exhiben conductividad electrónica y a un método de fabricación de estos materiales.

5 Son conocidos materiales oxídicos sinterizados que exhiben conductividad electrónica debido a que el material contiene al menos un ión metálico en más de una valencia. Las posibilidades de usar esta clase de materiales son algo limitadas. Dado que ellos son fabricados por sinterización y por lo tanto en el caso más favorable, se  
10 obtiene sólo aproximadamente un producto completamente

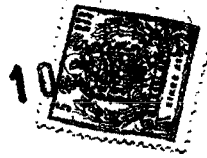


denso, ellos no producen propiedades físicas óptimas. La conformación de cuerpos sinterizados también está sujeta a ciertas restricciones; además, el tratamiento de sinterización usualmente requiere una temperatura elevada. Consecuentemente esta clase de cuerpos no es particularmente atractiva ni desde el punto de vista tecnológico ni con vistas a la reproducibilidad de las propiedades físicas deseadas. Por estas dos razones, debería preferirse materiales vítreos eléctricamente conductores. Sin embargo, un vidrio eléctricamente conductor con una conductividad suficientemente elevada para un uso práctico, hasta ahora no ha sido descrito.

Es conocido un vidrio de dicha clase que consiste en un vidrio de silicato alcalino que contiene óxido de titanio en que los iones de titanio están presentes en valencias diferentes y en una cantidad total de 14 a 45 % en peso, calculado sobre el óxido. Con tal vidrio, en el caso más favorable, podría obtenerse una resistencia específica no menor que 20.000 Ohms por cm, medida a 50° C (ver Tabla II).

La invención es realizada en un vidrio eléctricamente conductor con una resistencia específica ( $\rho$ ) medida a 50° C, de solamente 10 a 1.000 Ohms por cm. El material vítreo eléctricamente conductor de acuerdo con la invención se caracteriza por una composición que consiste al menos de 80 mol. % de los compuestos siguientes: al menos uno de los óxidos  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  y además  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y los óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$  en una relación molecular comprendida entre 1:2 y 4:1, en cantidades en mol. % definidas de la siguiente manera, siendo calculado el total de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y

286568



FeO como Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:

$$15 < \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 < 75$$

$$30 - \left[ \frac{2}{3} \text{B}_2\text{O}_3 \right] \leq \text{SiO}_2 \leq 65 - \frac{1}{3} \left[ \text{B}_2\text{O}_3 \right]$$

$$21 - \frac{1}{6} \left[ \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \right] < \text{Fe}_3\text{O}_4 < 40 - \frac{1}{3} \left[ \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \right]$$

5

$$2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 30 - \frac{3}{8} \left[ \text{SiO}_2 \right]$$

$$3 < \text{Na}_2\text{O} < 30$$

mientras que en la parte restante máxima de 20 mol. % son permisibles los siguientes componentes:

$$\text{Co}_3\text{O}_4 < 12 \text{ mol. \%}$$

10

$$\text{MnO} < 12 \text{ "}$$

$$\text{NiO} < 8 \text{ "}$$

$$\text{ZnO} < 12 \text{ "}$$

$$\text{MgO} < 8 \text{ "}$$

$$\text{CaO} < 6 \text{ "}$$

15

$$\text{SrO} < 6 \text{ "}$$

A fin de obtener vidrio de esta composición, los óxidos correspondientes o compuestos que se transforman en estos óxidos durante el calentamiento, son fundidos de la manera usual en la técnica del vidrio en una atmósfera débilmente reductora a débilmente oxidante a una temperatura comprendida entre 1000° C y 1650° C.

20

Una atmósfera débilmente reductora es obtenida fundiendo los materiales oxidantes en una llama que es alimentada con una mezcla de hidrógeno y oxígeno que contiene un exceso de 10 % en volumen de hidrógeno con respecto a la cantidad estequiométrica de gas oxígeno-hidrógeno.

25

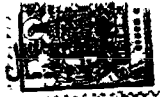
Una atmósfera débilmente oxidante es obtenida con una llama que es alimentada con gas liviano y un pequeño exceso de oxígeno, por ejemplo en una cantidad de 10 % en volumen.

30

286568



La presencia de iones férricos en adición a los iones ferrosos en una relación que está comprendida entre 1:1 y 8:1 en dependencia de cual de los tipos de atmósfera antes citados es elegida en que es fundido el vidrio, es esencial para la conductividad eléctrica elevada de los vidrios de acuerdo con la invención. Para fabricar el vidrio, el óxido de hierro puede ser agregado a la mezcla en la forma de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), si fuera deseable junto con un compuesto ferroso, por ejemplo, oxalato ferroso. Si fuera agregado en la forma de compuestos férrico y ferroso separados, por ejemplo en la forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y oxalato ferroso, se encuentra una desviación que está comprendida dentro del límite de tolerancia. Así, si se usa  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como material inicial, tiene lugar una reacción entre el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y los restantes componentes de la mezcla de vidrio. Una comparación de los dos métodos de agregar el óxido de hierro trazando sobre un gráfico el  $\log. \rho$  medido, por ejemplo a  $150^\circ \text{C}$ , de un número de composiciones en que se ha agregado óxido de hierro a la mezcla en la forma de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\log. \rho$  de las mismas composiciones en que este óxido ha sido agregado en la forma de una mezcla de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y oxalato ferroso, de un número de puntos que, durante la corrección de los valores de  $\log. \rho$  muestra una relación de línea recta  $\log. \rho' = 0,958 \log. \rho - 0,005$ ; durante la corrección de  $\log. \rho'$  se encuentra una relación de línea recta  $\log. \rho' = 0,45 \log. \rho + 1,41$ . De esto también resulta una reacción química entre el óxido férrico y los restantes componentes de la mezcla y, además, que debe preferirse la adición del óxido de hierro en la forma de compuestos férrico y ferroso separado.



También debería mencionarse que en vidrios que no contienen óxido de cobalto en forma trivalente y bivalente, la atmósfera de fusión es poco crítica con relación al valor obtenido para la resistencia específica. En este caso, la fusión en una atmósfera débilmente reductora produce valores de  $\log. \rho$  inferiores en una unidad, aproximadamente, a los valores obtenidos durante la fusión en una atmósfera débilmente oxidante. La conductividad de los vidrios puede ser influenciada por la adición de iones de cobalto.

Los vidrios de acuerdo con la invención son utilizables como sellos conductores, electrodos de vidrio, como elementos calefactores, de por ejemplo, tostadores, como ampollas para contadores Geiger, etc. Ellos no son transparentes, sino que tienen un color negro betún.

Ellos pueden ser llevados a la cristalización térmicamente de una manera conocida, dependiendo una parte variable del vidrio del tratamiento térmico que separa cristales pequeños en forma finamente dispersada. Esto no influencia substancialmente la conductividad del vidrio, sino que mejora en grado considerable sus propiedades mecánicas, en particular su dureza y su resistencia a la rotura.

A fin de que la invención pueda ser fácilmente llevada a la práctica, se darán a continuación unos pocos ejemplos específicos. La Tabla I muestra un gran número de composiciones de acuerdo con la invención, y el logaritmo de Brigg del valor de la resistencia específica  $\rho$  en Ohm por cm., obtenido con ella, medidos a 100° C y 50° C. Los símbolos de referencia "ox" y "red" designan las atmósferas de fusión usadas, a saber la atmósfera oxidante y la

286568



atmósfera reductora, en el sentido precedentemente mencio-  
nado. Finalmente la energía activadora  $E_{\Lambda}$  en electronvolts  
es determinada, calculada del valor de B de la relación  
 $\log. \rho = A + \frac{B}{T}$  obteniéndose el valor de B de mediciones  
de resistividad a 50° C, 100° C, 150° C, 200° C, 300° C y  
500° C. El valor de  $E_{\Lambda}$  en electron-volts resulta de la  
multiplicación de B por el factor  $0,198 \times 10^{-3}$ .

La Tabla II representa las mismas propiedades físicas  
de unos pocos vidrios conductores que contienen titanio.  
De estos vidrios, han sido indicadas resistividades de 2  
a 200 Ohms.cm, pero sin mencionar la temperatura a la cual  
fue medida esta magnitud. La solicitante ha imitado por  
lo tanto algunas de estas composiciones conocidas de los  
valores de resistencia especificados más bajos y ha reali-  
zado las mediciones indicadas a 50° C y 100° C. Los resul-  
tados son considerablemente menos favorables que los de  
las composiciones de acuerdo con la invención.

Finalmente la Tabla III representa unas pocas compo-  
siciones que contienen los componentes de acuerdo con la  
invención, es cierto pero en cantidades comprendidas fuera  
de los límites especificados. Las resistencias de los  
cuerpos de tales composiciones son considerablemente más  
altas que aquellas de acuerdo con la invención.



286568

TABLA I

Composición en mol. %										log ρ 100° C		log ρ 50° C		E A			
SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	MgO	NiO	ZnO	CaO	SiO	ox.	red.	ox.	red.	(E.V.)	
-	16	28	11,2	33,6	2,8	8,4	-	-	-	-	-	0,88	-	1,01	0,06	0,06	
-	34	28	8,8	26,4	2,2	6,6	-	-	-	-	-	1,80	-	1,34	0,065	0,065	
-	52	16	6,4	19,2	1,6	4,8	-	-	-	-	-	1,84	-	1,98	0,07	0,07	
-	64	12	4,8	14,4	1,2	3,6	-	-	-	-	-	2,51	-	2,73	0,10	0,10	
-	16	28	11,2	33,6	-	11,2	-	-	-	-	-	0,89	0,41	0,64	0,07	0,07	
-	40	20	8,0	24	-	8	-	-	-	-	-	0,17	1,69	1,83	0,095	0,095	
-	52	16	6,4	19,2	-	6,4	-	-	-	-	-	2,08	1,94	2,16	0,15	0,15	
-	64	12	4,8	14,4	-	4,8	-	-	-	-	-	2,95	2,25	2,47	0,15	0,15	
-	16	28	11,2	33,6	11,2	-	-	-	-	-	-	-	1,94	-	2,28	0,16	0,16
-	40	20	8	24	8	-	-	-	-	-	-	-	2,62	-	3,02	0,20	0,20
-	58	14	5,6	16,8	-	5,6	-	-	-	-	-	-	-	3,08	-	-	-
-	34	22	8,8	26,4	-	8,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	12	24	15	-	3	-	-	-	3	3	-	3,04	-	3,17	-	0,102
40	-	12	24	18	-	-	-	-	-	3	3	-	-	-	2,49	-	-
50	-	5	15	15	5	5	5	-	-	-	-	-	3,09	-	3,38	-	-
35,6	-	6,5	26,6	24,6	-	6,6	-	-	-	-	-	-	1,43	-	1,34	0,064	0,064
24	48	4	14	10	-	-	-	-	-	-	-	-	1,93	-	2,03	0,048	0,048
18	36	7	23	16	-	-	-	-	-	-	-	-	0,80	-	0,84	0,018	0,018
18,5	37	7,8	23,6	13,7	-	-	-	-	-	-	-	2,05	-	2,24	-	0,089	0,089
20	40	6	20	14	-	-	-	-	-	-	-	-	2,31	-	2,47	0,076	0,076
16,5	33,1	9,1	26,8	15,5	-	-	-	-	-	-	-	0,87	-	0,93	-	0,038	0,038
32	32	4	18	14	-	-	-	-	-	-	-	-	2,67	-	2,79	0,055	0,055
40	20	6	20	14	-	-	-	-	-	-	-	-	2,57	-	2,64	0,051	0,051
34	-	7,5	26	20	-	3,75	3,75	5	-	-	-	2,98	-	3,13	-	0,071	0,071

Continuación Tabla I

2

86568

Composición en mel. %										log p 100° C.		log p 50° C.		E.A.			
SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO	MgO	NiO	ZnO	Cao	SrO	ox.	red.	ox.	red.	(E.V.)
40,5	-	6,75	23,5	18	-	-	-	3,88	3,37	4,5	-	-	3,04	-	-	-	0,666
47	-	6	21	16	-	-	-	3	3	4	-	-	3,45	-	-	-	0,078
53,5	-	5,25	18,5	14	-	-	-	2,63	2,62	3,5	-	-	3,46	-	-	-	0,066
60	-	4,5	16	12	-	-	-	2,85	2,25	3	-	-	3,29	-	-	-	0,065
34	-	7,5	26	20	-	-	-	1,25	1,25	1,0	-	-	2,14	-	-	-	0,043
40,5	-	6,75	23,5	18	-	-	-	1,13	1,12	9	-	-	2,58	-	-	-	0,066
47	-	6	21	16	-	-	-	1	1	8	-	-	2,58	-	-	-	0,061
53,5	-	5,25	18,5	14	-	-	-	0,88	0,87	2	-	-	2,12	-	-	-	0,030
60	-	4,5	16	12	-	-	-	0,75	0,75	6	-	-	2,22	-	-	-	0,027
34,3	-	5,5	26,2	20,1	-	-	-	2,5	7,6	6,8	-	-	2,91	-	-	-	0,079
41,1	-	2,3	23,8	18,3	-	-	-	2,3	6,7	5,5	-	-	3,29	-	-	-	0,108
34,3	-	7,55	26,2	20,15	-	-	-	2,5	2,5	8,8	-	-	1,18	-	-	-	0,032
41,5	-	6,9	24,0	19,4	-	-	-	2,3	2,3	4,6	-	-	1,55	-	-	-	0,039
47,3	-	6,0	21,1	16,1	-	-	-	2,0	2,0	3,5	-	-	1,54	-	-	-	0,049
53,8	-	5,2	18,6	14,1	-	-	-	1,75	1,75	4,8	-	-	2,26	-	-	-	0,059
60,25	-	4,5	16,1	12,05	-	-	-	1,5	1,5	4,1	-	-	2,72	-	-	-	0,068

286568



TABLA II

Composición en mol. %											log $\rho$ 100° C		log $\rho$ 50° C		E $\Lambda$	
H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F <sub>2</sub>	BaO	CaO	MgO	CaF <sub>2</sub>	ox.	red.	ox.	red.	(E.V.)
10	40	45	-	-	5	-	-	-	-	-	-	7,56	4,32	8,42	4,46	0,068
15	40	40	-	-	5	-	-	-	-	-	-	5,08	-	8,21	-	-
10	40	-	25	-	-	-	-	13	4,9	3,5	3,6	-	9,25	-	10,60	0,65
14,3	33,1	-	34,5	-	-	6,1	2,1	6	3	-	-	12,54	-	14,72	-	1,04
10	40	-	-	40,5	9,5	-	-	-	-	-	-	7,78	5,21	9,085	5,39	0,59
13,3	36,3	-	25,0	-	-	6,8	3,5	10	5	-	-	13,30	10,17	15,61	12,87	1,10

286568



TABLA III

		Composición en mol. %										log ρ 100° C		log ρ 50° C		E A		
		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	NiO	ZnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	ex.	red.	ex.	red.	(E.V.)
4,89	24,4	4,1	14,2	3,4	-	-	-	-	-	-	-	-	9,80	-	11,4	-	0,71	
-	76	8	3,2	9,6	0,8	2,4	-	-	-	-	-	-	-	6,88	-	6,88	0,325	
36	-	6,4	25,6	1,4	4,8	6,4	6,4	-	-	-	-	-	-	5,37	-	5,51	-	
-	76	8	3,2	9,6	-	3,2	-	-	-	-	-	-	7,61	6,94	8,65	7,60	0,315	
60,68	-	1,5	16,1	12,1	-	-	1,5	4,85	3,6	-	-	-	4,81	-	5,03	-	0,124	
40	-	6	24	9	-	15	-	-	-	3	3	-	10,79	10,44	12,69	12,02	0,90	
48	24	4	14	10	-	-	-	-	-	-	-	-	9,80	-	11,40	-	0,75	
35	-	6,5	26	6,5	13	6,5	6,5	-	-	-	-	-	9,75	-	11,36	-	0,77	
35	-	6,5	26	13	-	6,5	6,5	-	-	6,5	-	-	7,82	-	8,61	-	0,67	

286568

286568

10



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el día 30 de marzo de 1962, bajo el número 276.626, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

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:

1.- Mejoras introducidas en la fabricación de material vítreo eléctricamente conductor caracterizadas porque dicho material consiste en al menos 80 % de al menos uno de los óxidos  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  y además  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$ , relación molecular comprendida entre 1:2 y 4:1, fundiendo una mezcla de los óxidos o compuestos pertinentes que son convertidos en estos óxidos por calentamiento en una atmósfera débilmente reductora o débilmente oxidante, a una temperatura comprendida entre 1000 y 1650° C en cantidades en mol. % que se definen de la siguiente manera, siendo calculada la cantidad total de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$  como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  :

$$\begin{aligned}
 & 15 < \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 < 75 \\
 & 30 - 2 \left[ \text{B}_2\text{O}_3 \right] \leq \text{SiO}_2 \leq 65 - \frac{1}{2} \left[ \text{B}_2\text{O}_3 \right] \\
 & 21 - \frac{1}{6} \left[ \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \right] < \text{Fe}_3\text{O}_4 < 40 - \frac{1}{3} \left[ \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \right] \\
 & 3 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 30 - \frac{3}{8} \left[ \text{SiO}_2 \right] \\
 & 3 < \text{Na}_2\text{O} < 30
 \end{aligned}$$

mientras que en la porción restante son permisibles los siguientes componentes, en como máximo, 20 mol. % :

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> < 12 mol. %

MnO < 12 "

NiO < 8 "

ZnO < 12 "

MgO < 8 "

CaO < 8 "

SrO < 8 "



286568

5

2.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque se agrega óxido de hierro a la mezcla en la forma de compuestos férricos y ferrosos separados.

10

3.- Mejoras introducidas en la fabricación de un material vítreo eléctricamente conductor.

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

15

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

Madrid, 10 JUL 1963

P.A.

Ministerio de Estado  
Por Poderes

A.F.A.