

288311



288311

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,  
A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD  
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA ),  
Boulevard Victor Hugo, nº 62,

sobre

"UN PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA ADHERENCIA Y SOLIDEZ  
DE LOS BARNICES APLICADOS SOBRE EL VIDRIO"

288311



5 Se ha buscado ya depositar barnices sobre el vidrio para darle el aspecto del vidrio coloreado en la masa, o para conferirle propiedades absorbentes frente a los rayos UV e IR, o incluso para hacerle antideslumbrante (por incorporación en el barniz de sustancias fuertemente Birefringentes o con poder rotatorio elevado), o antivaho (por depósito sobre el barniz de una capa de alcohol de punto de fusión elevado.

10 En principio, es fácil depositar, por ejemplo con pistola, una capa regular de barniz sobre el vidrio, pero esta operación esta lejos de dar completa satisfacción, al ser la adherencia del barniz muy pequeña, de suerte que la capa de barniz es rápidamente degradada a consecuencia de acciones exteriores tales como lavado, abrasión o envejecimiento.

15 Los barnices a base de siliconas permiten efectivamente obtener una adherencia relativamente buena, a consecuencia de un engarce químico sobre la superficie del vidrio. Desgraciadamente, la dureza de las siliconas es demasiado pequeña para que los barnices obtenidos sean resistentes.

20 Una adherencia muy buena por unión química puede ser obtenida por esmaltado del vidrio, pero el esmaltado es una operación relativamente complicada, la gama de colores disponibles es demasiado reducida y la obtención de capas transparentes es casi imposible.

25 La presente invención en la que ha colaborado el señor Paul HOCHART tiene por objeto un procedimiento que permite fijar sobre el vidrio un barniz orgánico coloreado o no, que presenta cualidades considerables de adherencia al vidrio desde bajas temperaturas inferiores a 0°C hasta 100 y más, de resistencia al envejecimiento, de resistencia al agua, a la interperie y a los agentes químicos.

30 El procedimiento de la invención que permite obtener estos resultados consiste esencialmente en depositar sobre el vidrio, antes de la aplicación del barniz, una fina capa intermedia de resina silicona term endurecible que contiene en suspensión una cantidad del orden del 10 al

3-

288311

24



15% en peso de un vidrio blanco transparente de punto de fusión muy bajo.

Sobre el vidrio así tratado se efectúa la aplicación del barniz y luego el conjunto es calentado hasta una temperatura y durante un periodo suficiente para obtener la vulcanización de la resina silicona y la cocción del conjunto.

La resina de silicona a elegir para la puesta en práctica de la invención es preferentemente una resina termoendurecible de pequeño peso molecular. Se puede por ejemplo utilizar una resina de silicona no secante vendida en el comercio bajo la marca registrada "RHODORSIL" por RHONE POULENC o incluso la resina vendida bajo el nombre Z 6030 de la DOW CORNING CORPORATION. Estas resinas son termoendurecibles por calentamiento durante de 20 a 30 minutos a 180° aproximadamente.

El vidrio blanco transparente de punto de fusión muy bajo que se coloca en suspensión en estado finamente dividido en la resina silicona puede tener en particular la siguiente composición:

PbO	de	65 a 80%
TeO <sub>2</sub>	de	10 a 25%
Tl <sub>2</sub> O	de	5 a 15%
HgO	de	3 a 5%
SiO <sub>2</sub>	de	3 a 5%

Tal vidrio tiene un punto de reblandecimiento próximo a 225°C.

La solicitante ha comprobado y ello constituye por su parte una característica de la invención, que es ventajoso añadir al vidrio fusible en suspensión en la resina silicona una pequeña cantidad de aleación metálica muy fusible del tipo de aleación de DARGET que funde por bajo de 100°. Se puede por ejemplo añadir el 10% en peso de tal aleación metálica con relación al peso del vidrio fusible. La presencia de esta aleación fusible favorece el reblandecimiento y la fusión del vidrio fusible al que contribuye igualmente su estado fuertemente dividido.

288311



Es frecuentemente recomendable para facilitar la aplicación de la sub-capa de resina diluir ésta para obtener la viscosidad deseada con ayuda de un disolvente que puede ser el toluol o el disolvente que entra normalmente en la composición de la resina silicona comercial. Se lleva así ventajosamente la viscosidad de la suspensión a un valor correspondiente a 15 segundos en la copa Ford Nº. 4. Después de la aplicación de la sub-capa de resina silicona, el disolvente es eliminado por evaporación en frío.

El vidrio revestido de tal sub-capa de silicona según el procedimiento de la invención puede, entonces, ser barnizado con ayuda de un barniz orgánico usual. Es recomendable depositar dos capas de barniz.

El barniz utilizado puede ser un barniz orgánico cualquiera de un empleo corriente tal como poliéster, gliceroftálico, celulósico, etc.. Sin embargo, si se busca particularmente la dureza es recomendable elegir barnices a base de resina termoendurecible o bien asociar en el barniz una resina termoplástica a una resina termoendurecible que puede ser en particular una resina silicona tal como la ya utilizada en la sub-capa.

La Solicitante ha comprobado que se puede mejorar todavía la adherencia del barniz si, antes del depósito en la sub-capa a base de silicona y vidrio fusible, se hace sufrir al vidrio tratado un ataque ligero por el ácido fluorhídrico diluido al 5% aproximadamente, siendo el vidrio seguidamente lavado con agua muy pura por ejemplo desmineralizada por bipermutación, siendo el agua de lavado ventajosamente adicionada con algunos gramos por litro de sílice coloidal (sílice gelatinosa).

#### 85 EJEMPLO 1

Se pulveriza a la temperatura ambiente sobre una placa de vidrio pulido una solución al 5% de ácido fluorhídrico, se deja en contacto durante de 3 a 5 minutos, y luego se lava la placa con agua bipermutada adicionada con algunos gramos por litro de sílice gelatinosa. El vidrio es seguidamente secado y revestido por pulverización con una resina de si-

- 5 - 288311



licona z 6030 de DOW CORNING CORPORATION diluida con ayuda del 20% aproximadamente en volumen de ciclohexano y que contiene en suspensión el 15% en peso, con relación a la resina silicona diluida, de vidrio finamente pulverizado de la composición:

95	PbO	70%
	TeO <sub>2</sub>	15%
	Tl <sub>2</sub> O	8%
	HgO	4%
	SiO <sub>2</sub>	3%

100 siendo a su vez este vidrio adicionado con el 10% en peso de aleación de DARCET igualmente finamente pulverizada.

Después de la pulverización de la resina de silicona se seca la capa depositada por evaporación del disolvente con ayuda de un chorro de aire frio.

105 Se deposita seguidamente con pistola un barniz que tiene la composición siguiente:

	-metacrilato de metilo	25%
	-resina silicona Z 6030 de DOW CORNING	25%
	- tolueno	45%
110	- colorante rojo RLS de CIBA	1%
	- agente anta UV (benzofenona)	1%
	- acetato de etilo	3%

115 Depositada la primera capa de barniz, se procede al secado de la capa al chorro de aire a la temperatura ambiente y luego se deposita una segunda capa del mismo barniz y se seca de nuevo. La placa de vidrio es entonces llevada gradualmente hasta 180° durante 20 minutos al menos.

120 El vidrio así barnizado que presenta el aspecto de un vidrio rojo coloreado en la masa satisface sin degradación al menos 50 ciclos



288311

de envejecimiento acelerados, comportando estos ciclos ensayos sucesivos de adherencia, de resistencia al vapor de agua hirviente y a los agentes atmosféricos, resistencia a los ácidos, a los detergentes, a las bases, a los colorantes y a la abrasión:

125

EJEMPLO 2

Se opera como anteriormente, pero suprimiendo el colorante del barniz y se le remplaza por el 1% de cromato de plomo en solución en un ácido orgánico tal como el ácido acético. Se obtiene así un vidrio ligeramente amarillo, pero que constituye una excelente pantalla anti UV.

130

EJEMPLO 3

Se opera como en el ejemplo 2, pero se añade al barniz el 3% de su peso de mica blanca finamente pulverizada con una granulometría de 10 U (por ejemplo el producto vendido en el comercio bajo la marca SILKOS 45" por los Etbs BERTHOL).

135

Se obtiene un vidrio transparente que constituye una pantalla protectora frente a los rayos ultravioleta análoga a la del ejemplo 2, pero en la que la resistencia del barniz a los ciclos de envejecimiento acelerado y en particular a la abrasión está mejorada hasta 60 ciclos.

140

EJEMPLO 4

Se trata una placa de vidrio pulido como se ha indicado en el ejemplo 1- por lo que se refiere al depósito de la sub-capa a base de resina silicona que contiene vidrio fusible. Se seca la sub-capa con ayuda de un chorro de aire frío y se deposita seguidamente con pistola un barniz celulósico que tiene la siguiente composición:

145

- celulosa nitrada 10%
- acetato de etilo 10%
- resina maléica (Sté. Beckacite de Bezons) 15%
- metil-etil-cetona 10%
- ftalato de etilo 2%
- amarillo R S I de Ciba 1%
- tolueno 41%

150

288311



155 Depositada y seca la primera capa de barniz, se procede al depósito de una segunda capa del mismo barniz y se seca de nuevo. La placa de vidrio es entonces llevada gradualmente hasta 180°, siendo mantenida esta temperatura durante una veintena de minutos. Se obtiene así un vidrio amarillo que tiene la apariencia del vidrio coloreado en la masa.

EJEMPLO 5

160 Se opera como en el ejemplo I por lo que se refiere al depósito de la sub-capa con base de resina silicona, y luego, habiendo esta sub-capa sido secada en frío, se deposita con pistola un barniz poliéster de la composición siguiente:

- 165 - resina poliéster presta para el empleo denominada "PALATAL L 100" de la Sté. ILLACO de ROUBAIX 80%
- naftenato de cobalto 1%
- rojo R L 3 de Ciba 1%
- inhibidor UV (benzofenona) 1%
- acetato de etilo 2%
- 170 - peróxido de benzohilo 1%
- estireno 14,5

175 Después del depósito de esta capa de barniz, la placa de vidrio es llevada gradualmente a 180° lo que tiene por efecto endurecer la resina silicona y el poliéster. Se obtiene un vidrio rojo que tiene el aspecto de un vidrio coloreado en la masa.

180 En la forma de realización de la invención descrita anteriormente la sub-capa de anclaje, independientemente del vidrio fusible y eventualmente de las otras substancias pulverulentas que contiene en suspensión, tiene una composición diferente de la del barniz. La Solicitante ha, sin embargo, descubierto igualmente que se puede mejorar la adherencia y las cualidades del barniz depositado sobre el vidrio si se constituye la sub-capa de anclaje con ayuda de una mezcla resinosa que contenga además de la resina silicona una o varias resinas diferentes orgánicas, estando cons-

-8- 288311



185 constituido el barniz depositado ulteriormente sobre esta sub-capa  
después de su secado por la misma mezcla resinosa que la sub-capa con  
excepción sin embargo del vidrio y otras sustancias pulverulentas.

190 En otros términos, en esta segunda forma de realización del  
procedimiento, se utiliza para la sub-capa de anclaje la misma mezcla  
resinosa a base de resina silicona que para el barniz añadiendo en ella  
sin embargo el vidrio fusible pulverizado y eventualmente la aleación  
metálica fusible.

195 Se comprueba que la similitud de la composición química de la  
sub-capa y de la capa (o de las capas sucesivas de barniz) asegura una  
compatibilidad perfecta entre estas diferentes capas lo que favorece  
la adherencia del barniz así como eventualmente sus cualidades de resis-  
tencia mecánica y química, según las diferentes resinas elegidas para  
constituirla.

200 Todo lo que se ha dicho anteriormente a propósito de la pri-  
mera forma de realización por lo que se refiere a la composición del  
vidrio fusible o de la aleación metálica o de la cantidad a utilizar  
de estas sustancias permanece válido para la puesta en práctica del  
procedimiento según la segunda forma de realización.

205 Igualmente, el tratamiento preparatorio del vidrio por lava-  
do con ayuda de una solución fluorhídrica diluida, enjugado con agua  
pura (eventualmente adicionada con una pequeña cantidad de sílice ge-  
latinosa coloidal) puede ser igualmente utilizado para la puesta en  
práctica de esta segunda forma de realización del procedimiento y pro-  
cura las mismas ventajas.

210 Para la puesta en práctica de esta segunda forma de realiza-  
ción del procedimiento se utilizará en particular como resina silico-  
na una resina de reacción catalítica con peso molecular elevado, como  
por ejemplo las resinas de este tipo vendidas en el comercio bajo la  
marca depositada "RHODORSIL" por la Sociedad RHONE-POULENC.

En general la mezcla de esta resina silicona con las otras re-



288311

24

215 sinas orgánicas que constituyen el barniz no debe ser hecha sino en el momento del empleo, porque tan pronto esta mezcla es hecha comienza una reacción <sup>de</sup> policondensación, incluso en frío, y la mezcla se haría inutilizable después de unas decenas de minutos.

220 La Solicitante ha comprobado igualmente que es preferible dar a la sub-capa de anclaje, es decir a la capa que contiene el vidrio fusible y eventualmente la aleación fusible en estado de suspensión, un espesor muy debil del orden de unas micras. La o las capas posteriores de barniz (es decir que no contienen vidrio fusible pulverulento) pueden por el contrario tener espesores más importantes del orden de 8 a 12 micras por ejemplo.

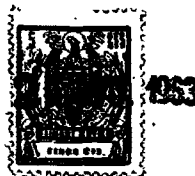
225 Durante el depósito de las capas sucesivas y sobre todo de la última capa de barniz, se debe evitar una ventilación demasiado rápida e irregular, a falta de lo cual la capa superficial se hace heterogénea y hay el peligro de dar lugar a grietas durante la cocción del conjunto.

230 A continuación damos un ejemplo relativo a esta segunda forma de realización de la invención:

EJEMPLO 6

Se pulveriza a la temperatura ambiente sobre una placa de vidrio pulido una solución acuosa al 5% de ácido fluorhídrico, se la 235 deja en contacto durante de 3 a 5 minutos y luego se lava la placa con ayuda de agua bipermutada adicionada con algunos gramos por litro de sílice gelatinosa. Se seca la placa de vidrio y se aplica sobre ella, a 70°C, una fina capa de un espesor del orden de 2 a 3 micras de la composición siguiente que es preparada en el momento del empleo:

- |     |   |          |
|-----|---|----------|
| 240 | - resina "RHODORSIL" de reacción catalítica                                   | 14 a 18% |
|     | - resina "LUCITE" al metacrilato de metilo                                    | 18 a 25% |
|     | - resina urea-formol plastificada por una resina alquido gliceroftálica ..... | 23 a 30% |
|     | - acetato de etilo ... ..   | 15%      |
| 245 | - Alcohol butilico .....  | 18%      |
|     | - colorante rojo R L S de CIBA .....  | 1%       |



- 10 - 288311

- benzofenona ..... 1%

Al conjunto antes citado se añade el 5% en peso de vidrio pulverizado que tiene la composición en peso:

250	PbO .....	70%
	TeO <sub>2</sub> .....	15%
	Tl <sub>2</sub> O .....	8%
	HgO .....	4%
	SiO <sub>2</sub> .....	3%

255 que se adiciona con aleación de DARCET pulverizada a razón del 10% del peso del vidrio fusible.

Puede ser ventajoso añadir a la composición una cantidad muy pequeña de catalizador por ejemplo 0,02% en peso de la composición de peróxido de benzohilo. La presencia de catalizador en pequeña cantidad mejora en efecto la adherencia del barniz.

260

Después del depósito de esta sub-capa de anclaje, se efectúa el secado al aire durante 5 minutos. Se depositan enseguida a 15° sobre el vidrio así tratado dos capas sucesivas de barniz que tiene la misma composición que la sub-capa, pero con excepción del vidrio pulverizado y de la aleación de DARCET añadiendo, sin embargo, el 10% de acetato de etilo además, para diluir la composición porque se trabaja en frío. Finalmente, después del secado del barniz al aire a 15°, se cuece el conjunto a 180°C durante treinta minutos.

265

Se obtiene así un vidrio rojo que tiene el aspecto de un vidrio coloreado en la masa. La muestra es sometida a ensayos de envejecimiento acelerado que consisten en someter el vidrio a un gran número de ciclos de envejecimiento que comporta cada uno las acciones sucesivas siguientes:

270

- 30 minutos : de lluvia artificial a 20°C
- 30 minutos : de enfriamiento a -15°C
- 30 minutos : en un ambiente saturado de humedad a 50/60°C.
- 30 minutos : en una atmósfera al 1% de SO<sub>2</sub>

275

288311



60 minutos : de exposición a los rayos ultravioleta.

Además, cada dos ciclos, las próbetas son sometidas durante un periodo de 16 a 18 horas a una radiación infraroja a 30°C.

La muestra preparada en las condiciones del ejemplo citado anteriormente, ha podido soportar, sin sufrir alteraciones apreciables, 100 ciclos de envejecimiento acelerado tales como los definidos más arriba.

NOTA

285

En resumen, esta patente de invención se contrae a las siguientes reivindicaciones:

290

295

1ª.- Un procedimiento para aumentar la adherencia y solidez de los barnices aplicados sobre el vidrio, caracterizado porque consiste en depositar sobre la superficie vitrea una fina capa resinosa que comprende una resina silicona termoendurecible y que contiene, en estado de suspensión, una cantidad del orden del 10 al 15 por ciento en peso con relación a la resina de silicona, de un vidrio transparente de punto de fusión muy bajo, en estado finamente pulverizado; en secar seguidamente en frío dicha capa resinosa; en aplicar sobre la capa seca una, eventualmente varias capas de barniz y en calentar el conjunto hasta una temperatura dada y un periodo suficiente para obtener la vulcanización de la resina silicona y la cocción del conjunto.

300

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la primera capa resinosa no contiene como resina más que la resina silicona termoendurecible, eventualmente adicionada con un disolvente.

305

3ª.- Un procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la primera capa resinosa contiene, además de la resina silicona termoendurecible, una, eventualmente varias resinas orgánicas diferentes, estando constituido el barniz depositado ulteriormente sobre esta primera capa después de su secado por la mezcla resinosa de la sub-capa, con excepción del vidrio fusible pulverizado.

4ª.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 3ª, ca-

-12- 288311



310 racterizado porque el vidrio de punto de fusión poco elevado responde a la siguiente composición:

PbO del 65 al 80 por ciento,

TeO del 10 al 25 por ciento,

Tl<sub>2</sub>O del 5 al 15 por ciento,

315 HgO del 3 al 5 por ciento,

SiO<sub>2</sub> del 3 al 5 por ciento.

5<sup>a</sup>.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el vidrio fusible pulverizado es puesto en suspensión en la primera capa resinosa y adicionado con el 10 por ciento aproximadamente de su peso de una aleación metálica muy fusible en particular la aleación de DARCET.

320 6<sup>a</sup>.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 2<sup>a</sup>, caracterizado porque la primera capa resinosa está constituida por una resina silicóna no secante, termoendurecible por calentamiento durante de 20 a 30 minutos a una temperatura del orden de 180 grados centígrados.

325 7<sup>a</sup>.- Un procedimiento, según reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque la resina silicóna es una resina de reacción catalítica de elevado peso molecular.

330 8<sup>a</sup>.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, caracterizado porque se emplea un barniz a base de metacrilato de metilo y resina de silicóna termoendurecible.

9<sup>a</sup>.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, caracterizado porque se emplea un barniz a base de resina termoendurecible, en particular poliéster.

335 10<sup>a</sup>.- Un procedimiento, según reivindicación 3<sup>a</sup>, caracterizado porque la primera capa resinosa, así como el barniz, comprenden, fuera de la resina silicóna, una resina metacrilato de metilo y una resina urea-formol plastificada por una resina alquido-gliceroftálica.

340 11<sup>a</sup>.- Un procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, antes del depósito de la primera capa resinosa a



1963

288311

base de silicona, la superficie del vidrio es tratada por el ácido fluorhídrico diluido y luego enjugada cuidadosamente con agua muy pura en particular agua bipermutada.

345 12ª.- Un procedimiento, según la reivindicación 11ª, caracterizado porque el agua de enjugado es adicionada con unos gramos por litro de sílica coloidal.

13ª.- Un procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se depositan dos capas sucesivas del citado barniz.

350 14ª.- Un procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el barniz utilizado se adiciona con una pequeña cantidad del orden de algunos por ciento en peso de mica blanca finamente pulverizada.

15ª.- Un procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se dá a la primera capa resinosa a base de resina silicona un espesor del orden de 2 a 3 micras.

355 16ª.- Un procedimiento, según la reivindicación 15ª, caracterizado porque el depósito de esta primera capa resinosa es efectuado a una temperatura del orden de 70 grados centígrados, en tanto que la aplicación del barniz sobre esta primera capa es efectuada a la temperatura ambiente.

360 17ª.- Un procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los barnices empleados según este procedimiento contienen además en particular agentes absorbentes de los rayos ultravioleta y/o infrarrojos, así como agentes anticorrosivos y antivaho.

365 18ª.- " UN PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA ADHERENCIA Y SOLIDEZ DE LOS BARNICES APLICADOS SOBRE EL VIDRIO, según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que consta de 13 páginas mecanografiadas.

Madrid,

24 MAY 1963  
COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN