



3 01 098

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

que se acompaña a la solicitud de un

SEGUNDO CERTIFICADO DE ADICION

por: " MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATEN
TE PRINCIPAL Nº 273.281 POR: MEJORAS EN,
O RELACIONADAS CON UN ARTICULO FOTOTRO-
PICO ".

A FAVOR DE

CORNING GLASS WORKS

domiciliado en Corning, New York, EE.UU.

PRIORIDAD : de la solicitud de patente -
estadounidense nº 289.898 -
del 24 de junio de 1.963.-

301098

16



Esta invención se relaciona con la producción de artículos --
vitreos fototrópicos y más particularmente con artículos del carácter
citado que exhiben una reversibilidad muy rápida de transmisión ópti-
ca.

5 En la patente principal nº 273.281 se expone una detallada --
explicación del mecanismo hipotético implicado en el proceso de foto-
tropicidad de los artículos vitreos. En líneas generales, un vidrio
fototrópico se define como uno que tiene una transmisión óptica que --
varía reversiblemente con la intensidad de la exposición de radiación
10 actínica al mismo, es decir tal vidrio se oscurece en presencia de --
radiación actínica y recupera su transmisión original tras la supre-
sión de la radiación incidente. Esta reversibilidad de la transmi- --
sión óptica, que forma la base de la fototropicidad, separa a estos --
vidrios de los bien conocidos vidrios fotosensibles del comercio, que
15 pueden ser oscurecidos irreversiblemente por medio de exposición a --
radiación ultravioleta, seguida de un predeterminado tratamiento tér-
mico.

 La anterior solicitud expone vidrios de silicatos inorgáni-
cos que tienen cristales submicroscópicos sensibles a la radiación --
20 dispersos en una porción al menos de los mismos y que se tornan de co-
lor oscuro al exponerse a la radiación actínica, pero que vuelven a --
su color original cuando se retiran de la radiación incidente. La --
transparencia de estos vidrios a la radiación visible puede variarse
pues reversiblemente por el grado de radiación actínica a que son ex-
25 puestos. Se ha señalado que este fenómeno se debe a algún tipo de --
reacción entre la radiación actínica y los cristales submicroscópicos
distribuidos en la matriz vítrea, que altera las características absor-
bentes de los cristales respecto a radiaciones en la parte visible --
del espectro. Como estos cristales están dispersos en una matriz --
30 amorfa o vítrea que es impermeable y no reactiva respecto a los pro--



301098

76

ductos formados durante esta reacción con la radiación incidente, la supresión de la radiación actínica permite que los cristales recuperen su estado original. Esta impermeabilidad e inercia de la matriz vítrea, en contraste con la emulsión orgánica de la película fotográfica, se supone que constituye la base de la aparente reacción inversa autógena en virtud de la cual los cristales vuelven a su estado original. En otras palabras, los productos de reacción no pueden difundirse, sino que son retenidos en su posición. Los vidrios que exhiben un comportamiento fototrópico se han utilizado en ventanas, paneles de paredes, lentes oftálmicas y otras aplicaciones en las que era importante la posibilidad de transmitir más o menos luz visible, según la cantidad de radiación actínica incidente sobre aquéllos.

Los vidrios de silicatos orgánicos expuestos en la anterior solicitud como composiciones preferidas, comprenden vidrios del sistema $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, en el que R_2O representa los óxidos metálicos alcalinos. Estos vidrios pueden hacerse fototrópicos mediante la inclusión de plata y por lo menos un halógeno seleccionado del grupo consistente en cloro, bromo y yodo. Los vidrios básicos constan pues esencialmente, en peso del 40 al 76% de SiO_2 , del 4 al 26% de Al_2O_3 , del 4 al 26% de B_2O_3 y por lo menos un óxido metálico alcalino en la proporción indicada, seleccionado del grupo consistente en el 2 al 8% de Li_2O , del 4 al 15% de Na_2O , del 6 al 20% de K_2O , del 8 al 25% de Rb_2O y del 10 al 30% de Cs_2O . La cristalización sensible a la radiación se desarrolla mediante la adición al vidrio básico de un halógeno por lo menos en la indicada proporción mínima efectiva, en peso, del 0,2% de cloro, 0,1% de bromo y 0,08% de yodo y un mínimo de plata en la indicada proporción efectiva, en peso, del 0,2%, en un vidrio en el que el halógeno efectivo es cloro, 0,05% en un vidrio que contiene por lo menos un 0,1% de bromo pero contiene menos del 0,08% de yodo, y el 0,03% en un vidrio que contiene por lo menos



301098

un 0,08% de yodo. La concentración de los cristales en la porción --
fototrópica deberá ser por lo menos del 0,005% en volumen. La suma
de los constitutivos vítreos básicos, la plata y el halógeno efecti-
vo comprende por lo menos un 85% de la composición vítrea total. Pue-
5 den incluirse cantidades muy pequeñas de agentes reductores a bajas
temperaturas, tales como SnO, FeO, Cu₂O, As₂O₃ y Sb₂O₃ para mejorar
las características fototrópicas del vidrio. También son posibles --
las adiciones de flúor, P₂O₅ y ciertos óxidos metálicos bivalentes --
tales como MgO, CaO, BaO, SrO, ZnO y PbO, para mejorar las propieda-
10 des de fusión, duración química, solidez y otras de la composición --
vítrea.

También se explica plenamente en la solicitud de patente an-
tes identificada el método general de producción de artículos foto--
trópicos de vidrio. Así, los ingredientes de la carga son conjunta-
15 mente compuestos, fundidos, configurados por medio de técnicas conven-
cionales de elaboración de vidrio, tales como insuflado, fundición,--
estirado, prensado, laminado, etc., en las que la masa fundida es tem-
plada en un vidrio de la deseada configuración, y la esencial crista-
lización sensible a la radiación del haluro de plata desarrollada du-
20 rante el proceso de configuración y enfriamiento o mediante subsi- --
guiente tratamiento térmico.

Tales vidrios han exhibido una satisfactoria reversibilidad
de la transmisión óptica al exponerse, y retirarse ulteriormente, a
radiaciones de longitudes de onda dentro del orden de 0,3 a 0,55 mi-
25 cras aproximadamente (3000 a 5500 Å), es decir radiaciones de luz --
ultravioleta y hasta el centro aproximadamente de la gama visible del
espectro. Así, se han alcanzado transmisiones ópticas tan bajas co-
mo del 5% cuando tales vidrios han sido expuestos a la luz solar, re-
cuperando su transmisión original durante la oscuridad de la noche.
30 Esta manera de reversibilidad de transmisión óptica ha demostrado --

301098



5 constituir un inconveniente de esos vidrios, que es particularmente vital en ciertas aplicaciones. Por consiguiente, se comprenderá que cuando se usen como cristales de ventanas en viviendas, edificios para oficinas, etc. el grado de desvanecimiento del vidrio oscurecido a su transmisión original no es muy importante. Así, no es ordinaria-
mente crítico un período de una a dos horas o más aún después de la -
puesta del sol hasta que se efectúa un completo retorno a la transmi-
sión original. Sin embargo, en ciertas aplicaciones, particularmente
10 en las lentes oftálmicas, es deseable un desvanecimiento muy rápido. Por su misma naturaleza, estos vidrios se oscurecen con gran rapidez y generalmente exhiben una transmisión mínima al cabo de unos minutos. El usuario de vidrios oculares, para su confort e incluso su seguri-
dad, demanda un desvanecimiento muy rápido a fin de acomodarse a los
diversos ambientes que puede encontrar durante el día. Así, un vi-
15 drio que requiera tan sólo 20 minutos para volver a las proximidades de su transmisión original puede producir irritación a una persona -- que penetre en un edificio en un luminoso día soleado, pudiendo repre-
sentar incluso un peligro debido a la visión temporalmente reducida -
del usuario. Los vidrios ahumados comerciales actualmente disponibles,
20 que tienen una simple transmisión óptica muy baja, son ordinariamente retirados por su usuario cuando entra en un ambiente más oscuro.

25 Por consiguiente, el principal objeto de esta invención es - el de proporcionar un vidrio que exhiba un comportamiento fototrópico particularmente útil en lentes oftálmicas y otras aplicaciones en las que es importante un desvanecimiento rápido, tal como en ventanas para torres de control de aeropuertos y parabrisas de automóviles.

30 Otro objeto de esta invención es la provisión de un vidrio - que posea propiedades fototrópicas y exhiba un desvanecimiento muy rá- pido a su transmisión óptica original al sustraerse a la radiación ac- tífica.



571098

Otro objeto de la invención es la provisión de un método de producción de un vidrio que posea propiedades fototrópicas y exhiba un desvanecimiento muy rápido a su transmisión óptica original al sustraerse a la radiación actínica.

5 Otros objetos resultarán evidentes con la siguiente descripción y adjunto gráfico, que representa un trazado de tiempo-temperatura del preferido procedimiento de tratamiento térmico.

Hemos descubierto que los citados objetos pueden conseguirse mediante el endopado de las composiciones vítreas expuestas en la anterior solicitud con óxido de cadmio, expresado como CdO. El término "endopado" ha sido tomado del arte que trata de los semiconductores, donde se ha definido como la adición de impurezas, es decir materiales distintos a los componentes básicos, a la composición básica para producir una desviación de la composición estequiométrica a fin de conseguir una deseada composición. La analogía trazada respecto a los artículos vítreos fototrópicos considera la adición de cantidades muy pequeñas de CdO a una composición vítrea potencialmente fototrópica, interponiéndose tal adición en la estructura cristalina de los cristales sensibles a las radiaciones presentes en el vidrio, pero sin formar por sí misma un cristal separado o definible que incrementa grandemente el ritmo de desvanecimiento de los cristales sensibles a las radiaciones cuando se suprime la radiación actínica. Por consiguiente, el CdO se equipara a la "impureza" conocida en el arte de los semiconductores. Una investigación de la cristalización endopada sensible a la radiación por medio de micrografías electrónicas de un microscopio electrónico tipo EMU 3-B diseñado por la Radio Corporation of America, no ha mostrado ninguna diferencia discernible en la estructura del haluro de plata y, lo que es más importante aún, no ha mostrado la presencia de ninguna cristalización, salvo la del haluro de plata.

10

15

20

25

30

301098



5

10

15

20

25

30

En la solicitud de patente nº 299.540, se describe la producción de masas vítreas fototrópicas exentas de plata, en las que la cristalización sensible a las radiaciones consiste en haluros de cobre y/o cadmio. En aquélla solicitud, se añadía suficiente óxido de cadmio y/o cobre a la composición vítrea básica para desarrollar una efectiva cristalización de los haluros de cadmio y/o cobre tras un adecuado tratamiento térmico. Tal cristalización producía satisfactoria fototropicidad en el vidrio y exhibía una mejor proporcionalidad con la intensidad de la radiación actínica incidente que los vidrios de la patente 273.281 sensibilizados con haluro de plata, es decir el oscurecimiento del vidrio variaba en una proporción más directa con la intensidad de la radiación incidente. Sin embargo, los tiempos de desvanecimiento de estos vidrios, aunque muy satisfactorios en muchas aplicaciones, no eran tan rápidos como sería deseable en las lentes oftálmicas.

En un intento de mejorar la proporcionalidad de los vidrios de haluros de plata respecto a la intensidad de la radiación actínica incidente mediante el desarrollo de cristales de haluros de cadmio y/o cobre con ellos, descubrimos que la adición de una cantidad muy pequeña de óxido de cadmio, expresado como CdO, es decir del 0,04 al 0,3% en peso, mejora el ritmo de desvanecimiento del vidrio oscurecido en grado tal que le hace práctico para artículos oftálmicos. Como el tiempo de desvanecimiento es una función exponencial, empezando el desvanecimiento rápidamente y alargándose con el incremento de tiempo, se ha representado arbitrariamente una medida del ritmo de desvanecimiento del vidrio oscurecido o su capacidad de recuperación de su transmisión original como el tiempo de semi-desvanecimiento (h_{ft}), es decir el tiempo en segundos en que la concentración de los centros cromáticos después de la exposición a la radiación actínica es la mitad del que tiene lugar inmediatamente después de la exposición a la

301098



radiación actínica. Unos tiempos de semi-desvanecimiento inferiores a 1 minuto y tan breves como de 20 segundos pueden alcanzarse con los productos de nuestra invención. Es fácilmente evidente que tales tiempos de desvanecimiento son suficientemente cortos para que los vidrios de esta invención resulten adecuados para lentes oftálmicas. Así, la vuelta a la transmisión óptica original del vidrio después de la supresión de la radiación actínica incidente es de tal rapidez que se elimina virtualmente el inconveniente de la retirada de las gafas al entrar en una habitación desde exteriores soleados, inherente a los actuales vidrios ahumados del comercio. El tiempo de desvanecimiento es tan breve que puede no sentirse prácticamente ninguna indicación de este desvanecimiento por parte del usuario de las gafas.

Hemos descubierto que nuestra técnica de endopado es aplicable a cualquier vidrio de silicatos que pueda hacerse fototrópico mediante el desarrollo de cristales de haluros de plata en una porción por lo menos de los mismos, seleccionados del grupo consistente en cloruro de plata, bromuro de plata y yoduro de plata. Nuestras preferidas composiciones vítreas son las expuestas en la patente principal nº 273.281 como las más deseables. Como el óxido de cadmio añadido no parece causar ninguna nueva cristalización, sino que constituye meramente una impureza en el cristal de haluro de plata, las propiedades generales de fototropicidad de los vidrios de la invención son similares a las expuestas en la solicitud de patente últimamente mencionada. Así, los vidrios se tornan más oscuros de color tras su exposición a la radiación actínica de longitudes de onda comprendidas entre 0,3 y 0,55 micras aproximadamente ($3000-5500 \text{ \AA}$). Asimismo, puede hacerse un artículo que sea transparente y fototrópico con un vidrio de silicatos que contenga tales cristales en una concentración no superior al 0,1% aproximadamente en volumen y de un diámetro no superior a 0,1 micra aproximadamente. Por consiguiente, aunque la concentra-

301098



5 ción y tamaño de los cristales pueden ser considerablemente mayores --
que los límites expuestos anteriormente, y el vidrio continuará exhi-
biendo un comportamiento fototrópico, siempre que los cristales estén
completamente rodeados de vidrio que impida un permanente cambio en --
10 los mismos tras su exposición a la radiación actínica, tales mayores
concentraciones y/o dimensiones de los cristales forman vidrios trans-
lúcidos u opalinos que, naturalmente, no son funcionales como lentes
oftálmicas. Se afirma que los vidrios transparentes contienen una --
cantidad suficiente de cristalización de tan pequeño tamaño que ejer-
ce un efecto discernible sobre la absorción de radiación visible, pe-
ro sin ningún sustancial efecto diseminador tras dicha radiación. Las
concentraciones y tamaños de los cristales desarrollados que producen
la necesaria sensibilidad en los vidrios translúcidos u opalinos pue-
den medirse por medio de microscopía óptica. Sin embargo, tales de-
15 terminaciones en los vidrios transparentes han de obtenerse utilizan-
do un microscopio electrónico tal como el anteriormente descrito con
relación al estudio de la estructura de los cristales endopados.

Los artículos fototrópicos de esta invención se producen de
acuerdo con el preferido procedimiento de la solicitud de patente úl-
20 timamente mencionada, es decir, los constitutivos del vidrio básico --
son mezclados conjuntamente con los componentes de la fase cristalina
del deseado haluro de plata y óxido de cadmio; luego se funde esta --
carga y se precipitan in situ los cristales deseados en una matriz ví-
drea durante las operaciones de formación y enfriamiento o por medio
de un tratamiento térmico aplicado al artículo configurado. Tales ar-
25 tículos pueden producirse con cargas de vidrio de la composición re-
querida en la forma convencional, por fusión en un crisol, recipiente
o depósito. Evidentemente, a fin de obtener el grado mínimo necesario
de cristalización dentro del artículo de vidrio, deberán utilizarse --
30 suficientes materiales de carga para obtener la deseada concentración

301098



de cristales de haluro de plata endopados en el vidrio, determinada por análisis químico convencional. Como se explica anteriormente, la adición del 0,04 al 0,3% en peso de óxido de cadmio a la carga de vidrio, ejerce un efecto sinérgico sobre el ritmo de desvanecimiento del vidrio oscurecido. Una preferida proporción parece ser la del 0,05 al 0,12% en peso. Esta proporción de óxido de cadmio es especialmente crítica para el final comportamiento fototrópico del vidrio. Cuando se halla presente menos del 0,04% en peso aproximadamente, el efecto sobre el ritmo de desvanecimiento es de pequeño a insignificante, mientras que las adiciones superiores al 0,3% en peso aproximadamente harán que el vidrio no se oscurezca lo suficiente al exponerse a la radiación actínica. Como se indicaba en la solicitud de patente últimamente mencionada, aunque no parece haber ninguna cantidad máxima crítica de halógeno y/o plata que pueda utilizarse, los vidrios que contienen una concentración analizada de plata superior al 0,7% en peso producen artículos fototrópicos que son translúcidos u opalinos y los vidrios que contienen una concentración analizada de plata superior al 1,5% en peso no parecen mostrar ningún incremento ventajoso en las propiedades fototrópicas. De igual modo, la cantidad total de halógeno debe restringirse preferiblemente al 2% aproximadamente en peso, por razones prácticas. Finalmente, a fin de asegurar la producción de un artículo vítreo fototrópico transparente, la cantidad analíticamente determinada de plata y halógeno no deberá exceder aproximadamente del 0,7 y el 0,6% en peso, respectivamente. Hemos observado que estos aspectos guardan relación con los cristales endopados de nuestra invención. Así, el comportamiento fototrópico cualitativo global de los vidrios sensibilizados con haluro de plata no es afectado por la adición de óxido de cadmio a la masa en proporciones del 0,04 al 0,3% en peso, sino que sólo se altera su ritmo de desvanecimiento. El mecanismo de este efecto sobre el



301098

ritmo de desvanecimiento no ha sido explicado y se ha atribuido a la acción de un catalizador.

5 Como anteriormente se explicó, el comportamiento fototrópico de los artículos vítreos de esta invención es el resultado de la precipitación o desarrollo in situ de cristales de haluro de plata endopados y encajados dentro de la matriz vítrea. Tales cristales pueden precipitarse durante el enfriamiento de la masa fundida en una masa vítrea. Sin embargo, la masa fundida puede enfriarse con la suficiente rapidez (temple) para que no se precipite ninguna cristalita del haluro de plata del tamaño adecuado, o un número insuficiente de ellas para causar un efecto fototrópico discernible en el vidrio. Seguidamente se calienta el vidrio templado a una temperatura del orden de 450 a 1000° C y preferiblemente por encima del punto de tensión del vidrio particular (450-475° C), pero por debajo de 900° C, durante un tiempo suficiente para permitir que los cationes metálicos y los aniones haluros se desplacen a una más estrecha proximidad dentro del vidrio, formando así una segunda fase amorfa que comprende gotas submicroscópicas de haluro de plata fundido que cristalizarán tras su enfriamiento por debajo del punto de fusión del respectivo haluro de plata. Generalmente, la masa de vidrio no deberá calentarse a una temperatura sustancialmente superior al punto de reblandecimiento del vidrio durante esta operación de tratamiento térmico, pues ello podría causar una excesiva deformación de la configuración del vidrio, a menos que esté adecuadamente sustentado por medios auxiliares durante el tratamiento térmico. Sin embargo, se comprenderá que algunos métodos de configuración de vidrio consideran inherentemente una deformación térmica de la masa vítrea y aquí, quizás, la operación de tratamiento térmico podría incorporarse a los mismos. En cualquier caso, la deformación térmica resulta intolerable a temperaturas superiores a 1000° C. Como es posible un desarrollo más uniforme de los crista-

5

10

15

20

25

30

301098



les por medio de las operaciones de temple de la masa fundida a una
masa vítrea, seguido del tratamiento térmico de dicha masa, respecto
al obtenible mediante la precipitación de cristales durante el enfria-
miento efectivo de la masa fundida, este método es generalmente pre-
5 ferido. Tal desarrollo controlado de los cristales tiene también por
resultado una dispersión más homogénea de los mismos dentro de la ma-
triz vítrea y un tamaño más uniforme de los propios cristales. El -
movimiento de los cristales procede más vivamente a superiores tempe-
raturas, principalmente porque la viscosidad de la matriz vítrea dis-
10 minuye con un aumento de temperatura, disminuyendo así la resistencia
al movimiento necesario para efectuar el reajuste de los cationes me-
tálicos y los aniones haluros. Por consiguiente, una corta exposi- -
ción a una elevada temperatura producirá un reajuste tan completo co-
mo el realizado a través de una exposición dilatada a una inferior -
15 temperatura. A modo de ilustración más bien que de limitación, he -
observado que en muchos casos la sujeción de la masa vítrea a una tem-
peratura de 450° C aproximadamente durante 24 a 48 horas tendrá por
resultado una masa satisfactoriamente fototrópica. Las exposiciones
a superiores temperaturas acortan sustancialmente el período de re-
20 tención requerido, de tal manera que en el punto de reblandecimiento
del vidrio será suficiente de 1/4 a 3 horas aproximadamente y a 1000°
C unos períodos de 5 minutos y menos han producido un adecuado des-
arrollo de cristales. No obstante, como hay otras reacciones que --
posiblemente pueden producirse durante este tratamiento térmico, ta-
25 les como aglomeración y desarrollo de las gotas de haluro metálico -
y/o la precipitación de otras fases cristalinas, se ha considerado -
necesario limitar el tiempo de permanencia del tratamiento térmico -
en el extremo superior de la amplitud operable para evitar la produc-
ción de estas indeseables reacciones laterales.

30 La Tabla I registra ejemplos de composiciones circunscritas



301098

dentro de los valores antes mencionados, analizados sobre la base —
óxida en porcentaje por peso. Los componentes de las cargas pueden
comprender cualesquiera materiales, óxidos u otros compuestos, que —
al fundirse conjuntamente se convierten en las deseadas composicio—
nes óxidas en las proporciones requeridas. Aunque se ha determinado
que por lo menos una porción sustancial, si no toda, de la plata pre
sente en el vidrio lo está como iones de la misma, presumiblemente —
con enlaces con oxígeno y/o los halógenos y no como plata metálica,—
se expresa en la Tabla I como el propio metal de acuerdo con la prác
tica convencional.

Los vidrios descritos en la Tabla I pueden producirse fun—
diendo cargas de la manera convencional, en la que se tiene en cuen—
ta la volatilización de los halógenos y la plata, que puede llegar —
hasta el 50% para los halógenos y al 30% para la plata, dependiendo
del tipo de unidad de fusión utilizada, los ingredientes de la carga
empleados y del tiempo y temperatura de fusión. Se formaron artícu
los de las composiciones vítreas expuestas en la Tabla I componiendo
los ingredientes de las cargas en las adecuadas proporciones para —
producir el deseado vidrio, habiéndose efectuado una compensación —
predeterminada de la volatilización de halógeno y plata, moliendo —
con bolas estos ingredientes conjuntamente para asegurar una masa fun
dida homogénea y fundiendo luego la carga en un tanque a una tempera
tura de 1350° C aproximadamente, durante unas 6 horas. Luego se pre
sionó la masa fundida en piezas en blanco convencionales para lentes
oftálmicas, que fueron subsiguientemente enfriadas a temperatura am
biente siguiendo un plan convencional de recocción para una inspec
ción visual en cuanto a calidad del vidrio. El efecto templador pro
ducido por el prensado del vidrio fundido en piezas en blanco oftál
micas fue suficiente para evitar la precipitación de cualquier cris
talización productora de fototropicidad. Las placas fueron tratadas

301098



térmicamente luego para inducir un desarrollo controlado de cristales sensibles a las radiaciones. Sin embargo, debe comprenderse que la pieza en blanco oftálmica puede ser meramente templada al punto de transformación del vidrio, es decir aquélla temperatura a la que la masa fundida se considera ha pasado a constituir un sólido amorfo, generalmente en las proximidades del punto de recocción del vidrio, y someterse luego a tratamiento térmico.

TABLA I

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
10	SiO ₂	58,75	58,70	59,52	59,11	59,13	59,14	59,12
	Al ₂ O ₃	9,00	9,00	9,13	9,06	9,05	9,05	9,05
	B ₂ O ₃	20,00	20,00	20,28	20,14	20,15	20,13	20,15
	Na ₂ O	10,00	10,00	10,14	10,07	10,07	10,06	10,06
	Ag	0,18	0,18	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14
15	Cl	0,55	0,55	0,34	0,36	0,36	0,37	0,35
	Br	0,05	0,10	0,04	0,07	0,06	0,06	0,05
	F	1,35	1,35	0,80	0,86	0,88	0,89	0,90
	CuO	0,016	0,016	0,017	0,026	0,016	0,016	0,016
	CaO	0,10	0,10	0,04	0,13	0,12	0,12	0,11
20		<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
	SiO ₂	59,10	59,05	58,75	58,75	60,76	58,67	60,59
	Al ₂ O ₃	9,07	9,05	9,00	9,00	9,20	9,00	9,40
	B ₂ O ₃	20,13	20,12	20,00	20,00	18,25	20,00	17,76
	Na ₂ O	10,08	10,06	10,00	10,00	10,54	10,00	10,53
25	Ag	0,14	0,13	0,18	0,18	0,12	0,15	0,12
	Cl	0,37	0,42	0,55	0,55	0,44	0,60	0,42
	Br	0,07	0,06	0,10	0,10	0,18	-	0,05
	F	0,84	0,88	1,35	1,35	-	1,35	-
	CuO	0,027	0,028	-	0,016	-	0,032	-
30	CaO	0,14	0,17	0,05	0,05	0,07	0,20	0,09



301098

TABLA I (continuación)

	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
K ₂ O	-	-	-	-	1,03	-	1,10
As ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	
SiO ₂	60,18	60,59	61,02	58,74	58,75	58,78	
Al ₂ O ₃	9,37	9,20	9,30	9,00	9,00	9,00	
B ₂ O ₃	18,37	18,31	18,44	20,00	20,00	20,00	
Na ₂ O	10,13	10,32	10,37	10,00	10,00	10,00	
Ag	0,16	0,12	0,11	0,18	0,16	0,18	
Cl	0,18	0,12	0,41	0,40	0,15	0,55	
Br	0,15	0,15	0,18	0,10	0,26	0,10	
F	-	-	-	1,35	1,35	1,35	
CuO	-	-	-	0,032	0,030	0,016	
CdO	0,04	0,16	0,14	0,20	0,34	0,03	
K ₂ O	1,11	1,03	1,06	-	-	-	
As ₂ O ₃	0,13	0,15	-	-	-	-	

La Tabla II registra los planes de tratamiento térmico utilizados en el desarrollo de fototropicidad en las masas vítreas y establece las propiedades fototrópicas resultantes a través de tal tratamiento térmico. El ritmo de calentamiento empleado para elevar la temperatura de las masas vítreas desde el valor ambiente a la del tratamiento térmico no parece afectar críticamente en muchos casos a los resultados. Por consiguiente, los artículos vítreos pueden introducirse directamente en un horno mantenido a la deseada temperatura de tratamiento térmico, si el tamaño y forma de la masa son tales que no ocurran roturas debidas a shock térmico, y retirarse de igual modo directamente de aquél para su enfriamiento a la temperatura ambiente. Es pues evidente que los artículos vítreos pueden calentarse a la temperatura predeterminada sustancialmente a cualquier ritmo

301098



5 al que pueda controlarse el horno. Finalmente, los artículos pueden
enfriarse en masas útiles sustancialmente a cualquier ritmo, pudiendo
se enfriar convenientemente cortando simplemente el calor suministra-
do al horno y dejándolo enfriar a su propio ritmo con el artículo re-
tenido en el mismo. Para aplicaciones oftálmicas preferimos en gene-
ral enfriar los vidrios lentamente, es decir a menos de unos 2° C por
minuto hasta por lo menos 75° C por debajo del punto de tensión del -
vidrio. Sin embargo, aunque el particular ritmo de enfriamiento de -
por sí parece tener sólo un efecto limitado sobre las específicas pro-
10 piedades fototrópicas del vidrio, nuestra práctica preferida consiste
en utilizar aproximadamente el mismo ritmo de enfriamiento en aplica-
ciones de emparejamiento, a fin de obtener un idéntico comportamiento
fototrópico en las mismas.

15 Cada una de las piezas en blanco oftálmicas se esmeriló y pu-
limentó a un grosor de 2 mm. En los ejemplos 1-13, estas placas fue-
ron simplemente introducidas en un horno fijado a la temperatura indi-
cada, mantenidas en éste durante un período de tiempo suficiente para
precipitar los deseados cristales sensibles a las radiaciones y se --
cortó luego el calor suministrado al horno, dejándose enfriar éste a
20 la temperatura ambiente a su propio ritmo. En los ejemplos 14-17, se
utilizó una mayor temperatura de cristalización constituyendo un pro-
blema de rotura térmica cuando los artículos se introdujeron directa-
mente en el horno. Por consiguiente, las placas de vidrio fueron co-
locadas en un horno a temperatura ambiente, calentadas a unos 5° C --
25 por minuto a la deseada temperatura, mantenidas en aquél durante un -
tiempo suficiente para desarrollar los necesarios cristales submicro-
scópicos de haluro de plata endopados con cadmio, interrumpiéndose lue-
go la energía suministrada al horno y dejándose enfriar éste a su pro-
pio ritmo con las placas dentro, promediando este ritmo de enfriamien-
30 to unos 6° C por minuto. Los ejemplos 18 a 20 fueron sometidos a los



301098

tratamientos térmicos únicos expuestos en la Tabla II.

Puede mostrarse una medida del comportamiento fototrópico de un vidrio determinando su transmisión óptica antes y después de su exposición durante un período especificado a la radiación actínica antes mencionada y de nuevo después de un intervalo de tiempo especificado siguiente a la terminación de dicha exposición. En la Tabla II, T_0 representa la transmisión visible inicial expresada en porcentaje, del vidrio después del tratamiento térmico pero antes de la exposición a la radiación actínica. T_6^M representa la transmisión óptica del vidrio después de una exposición de seis minutos a radiación ultravioleta (3650 Å) producida por una lámpara ultravioleta comercial de onda larga "Mineralite", de una entrada de 9 vatios, cuya salida es filtrada para separar una proporción principal de la energía visible. Se ha descubierto que la radiación ultravioleta es extremadamente eficaz para hacer que vidrios potencialmente fototrópicos exhiban esta propiedad. Una exposición de seis minutos se considera arbitrariamente que pone al vidrio en equilibrio. T_6^S representa la transmisión óptica del vidrio después de una exposición de seis minutos a la luz solar en Corning (Nueva York) entre las 12 del día y seis minutos después. h_{ft} representa el tiempo de semi-desvanecimiento antes definido, para cada vidrio, expresado en segundos, después de la exposición a la lámpara "Mineralite".

TABLA II

Ejemplo nº	Tratamiento térmico	T_0	T_6^M	T_6^S	h_{ft}
1	475°C. durante 24 horas	92,0	45	35	30
2	550°C. durante 16 horas	91,5	42	29	28
3	575°C. durante 10 horas	91,7	32	25	60
4	600°C. durante 4 horas	90,6	27	23	24
5	660°C. durante 1 hora	92,0	32	20	22

301698



TABLA II (continuación)

Ejemplo nº	Tratamiento térmico	T _o	T ₆ ^M	T ₆ ^S	h _{ft}
5	6 660°C. durante 1 hora	91,3	25	15	18
	7 660°C. durante 1 hora	91,2	24	9	20
	8 700°C. durante 1 hora	90,8	20	7	30
	9 660°C. durante 1 hora	90,5	55	49	32
	10 660°C. durante 1 hora	91,8	9	5	58
10	11 660°C. durante 1 hora	92,3	12	6	40
	12 660°C. durante 1 hora	91,7	10	6	50
	13 600°C. durante 1-1/2 horas	94,0	15	10	60
	14 800°C. durante 1/2 hora	90,9	22	12	48
	15 900°C. durante 1/4 hora	92,2	33	26	60
	16 950°C. durante 1/6 hora	90,6	52	47	50
	17 1000°C. durante 1/30 hora	91,1	40	39	46
	18 Calentar a 8°C./min. hasta 640°C. Retener durante 3 horas Enfriar a 4°C./min. hasta 500°C. Enfriar a 1°C./min. hasta 350°C. Retirar del horno	94	42	-	63
20	19 Calentar a 8°C./min. hasta 600°C. Retener durante 1 hora	93	42	-	114
	Calentar a 8°C./min. hasta 660°C. Retener durante 1 hora Enfriar a 4°C./min. hasta 500°C.				
25					
30					



301098

TABLA II (continuación)

Ejemplo nº	Tratamiento térmico	T ₀	T ₆ ^M	T ₆ ^S	h _{ft}
5	Enfriar a 1°C./min. hasta 400°C. Retirar del horno				
20	Calentar a 8°C./min. hasta 680°C. Retener durante 1,5 horas	91	52	-	109
10	Enfriar a 4°C./min. hasta 500°C. Retirar del horno				

La Tabla II ilustra el comportamiento fototrópico de los vidrios de haluro de plata endopados con cadmio de esta invención. Como se explicó anteriormente, pueden producirse vidrios que tienen un tiempo de semi-desvanecimiento de 1 minuto y menos. Esta tabla muestra además el carácter crítico de las adiciones de óxido de cadmio como endopador. Por consiguiente, cuando se encuentra presente el 0,04% aproximadamente, o más del 0,3% aproximadamente de óxido de cadmio, el tiempo de semi-desvanecimiento resulta mayor que el que se considera deseable para lentes oftálmicas (véanse ejemplos 19 y 20).

Las preferidas composiciones vítreas básicas son las expuestas en la solicitud de patente últimamente mencionada, concretamente los vidrios del sistema $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$, que constan esencialmente, en peso, del 40 al 76% de SiO_2 , del 4 al 26% de Al_2O_3 , del 4 al 26% de B_2O_3 , y R_2O en la proporción indicada, seleccionado del grupo consistente en el 2 al 8% de Li_2O , del 4 al 15% de Na_2O , del 6 al 20% de K_2O , del 8 al 25% de Rb_2O y del 10 al 30% de Cs_2O , constituyendo

301098

76



5 la suma de los componentes vítreos básicos citados, plata y halógeno
al 85% por lo menos de la composición vítrea total. Unas cantidades
muy pequeñas de agentes reductores a bajas temperaturas, generalmente
inferiores al 1% en peso, pueden ser beneficiosas para mejorar las
propiedades fototrópicas de algunos de los vidrios. Pueden añadirse
cantidades menores de flúor y P_2O_5 a la carga de vidrio para mejorar
sus características fundentes e inhibir su desvitrificación al enfriar
se. Aunque no se han observado cristales de fluoruro de plata dentro
de la fase precipitada, la cantidad de flúor se mantiene baja para
prevenir la precipitación de otros fluoruros cristalinos dentro del
vidrio. El contenido en P_2O_5 se mantiene igualmente bajo a fin de re
ducir al mínimo su efecto como agente oxidante. La presencia de los
óxidos metálicos bivalentes antes mencionados debe limitarse a no más
del 4% aproximadamente de MgO, 6% de CaO, 7% de SrO, 8% de BaO y 8%
de ZnO, en peso, no excediendo la cantidad total de estos componentes
del 15% en peso de la composición vítrea. Para vidrios de la más ele
vada transparencia, estos componentes ópticos se encontrarán ausentes
o sólo presentes en pequeñísimas cantidades. Contrariamente a las en
señanzas de la solicitud de patente últimamente mencionada, hemos des
cubierto que la presencia de plomo actúa de contaminador sobre el efec
to del endopado de cadmio y, por consiguiente, no puede tolerarse en
estos vidrios.

25 El adjunto dibujo representa un gráfico de tiempos y tempera
turas que expone nuestro preferido plan de tratamiento térmico, utili
zado con los ejemplos 5, 6, 7 y 9-12. En este procedimiento, después
de que la carga ha sido fundida, configurada y enfriada a temperatura
ambiente, se introducen los artículos de vidrio en un horno mantenido
a 660°C, se retienen en él durante una hora y luego se interrumpe el
suministro de calor al horno, dejando que éste se enfríe a su propio
30 ritmo a la temperatura ambiente (aproximadamente 2°C. por minuto), --

301098



con el artículo retenido dentro.

En resumen, el Segundo Certificado de Adición que se solicita recaerá sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mejoras en el objeto de la patente principal n^o 273281 por "Mejoras en, o relacionadas con un artículo fototrópico", caracte
- 10 rizadas porque comprenden una masa de vidrio de silicato que tiene dis
- persa y encajada en una porción por lo menos de la misma cristales de
- un haluro de plata por lo menos, endopado con cadmio, que es cloruro
- 15 de plata, bromuro de plata o yoduro de plata, siendo la concentración
- de los cristales en dicha porción por lo menos del 0,005% en volumen,
- conteniendo dicha porción del vidrio en peso, sobre base analizada, -
- del 0,04 al 0,3% de óxido de cadmio, por lo menos un halógeno en la in
- dicada proporción efectiva mínima del 0,2% de cloro, 0,1% de bromo y -
- 20 0,08% de yodo, un mínimo de plata en la indicada proporción del 0,2%
- en un vidrio en el que el halógeno efectivo consiste en cloro, del -
- 0,05% en un vidrio que contiene por lo menos un 0,1% de bromo pero me
- nos del 0,08% de yodo, y del 0,03% en un vidrio que contiene por lo me
- nos un 0,08% de yodo.
- 25 2. Mejoras según la reivindicación 1, en las que dicha ma
- sa vítrea es transparente, caracterizadas por el hecho de que los cita
- dos cristales se encuentran presentes en una concentración no superior
- al 0,1% en volumen y no tienen más de 0,1 micra aproximadamente de diá
- metro.
- 30 3. Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, en las que di
- cho vidrio contiene del 0,05 al 0,12% en peso de óxido de cadmio.
4. Mejoras según cualquiera de las anteriores reivindicaciones , en las que la cantidad total de halógeno no es superior al 0,6
- % en peso y la cantidad total de plata no es superior al 0,7% en peso.
5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de

301098



recaer el Segundo Certificado de Adición que se solicita "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N^o 273.281 por "MEJORAS EN, O RELACIONADAS CON UN ARTICULO FOTOTROPICO".

5

Todo conforme se describe y reivindica en la presente Memoria que consta de veintidós páginas mecanografiadas y dibujos - adjuntos.

Madrid, 16 de junio de 1.964

ALFONSO UNGRIA

P. P.

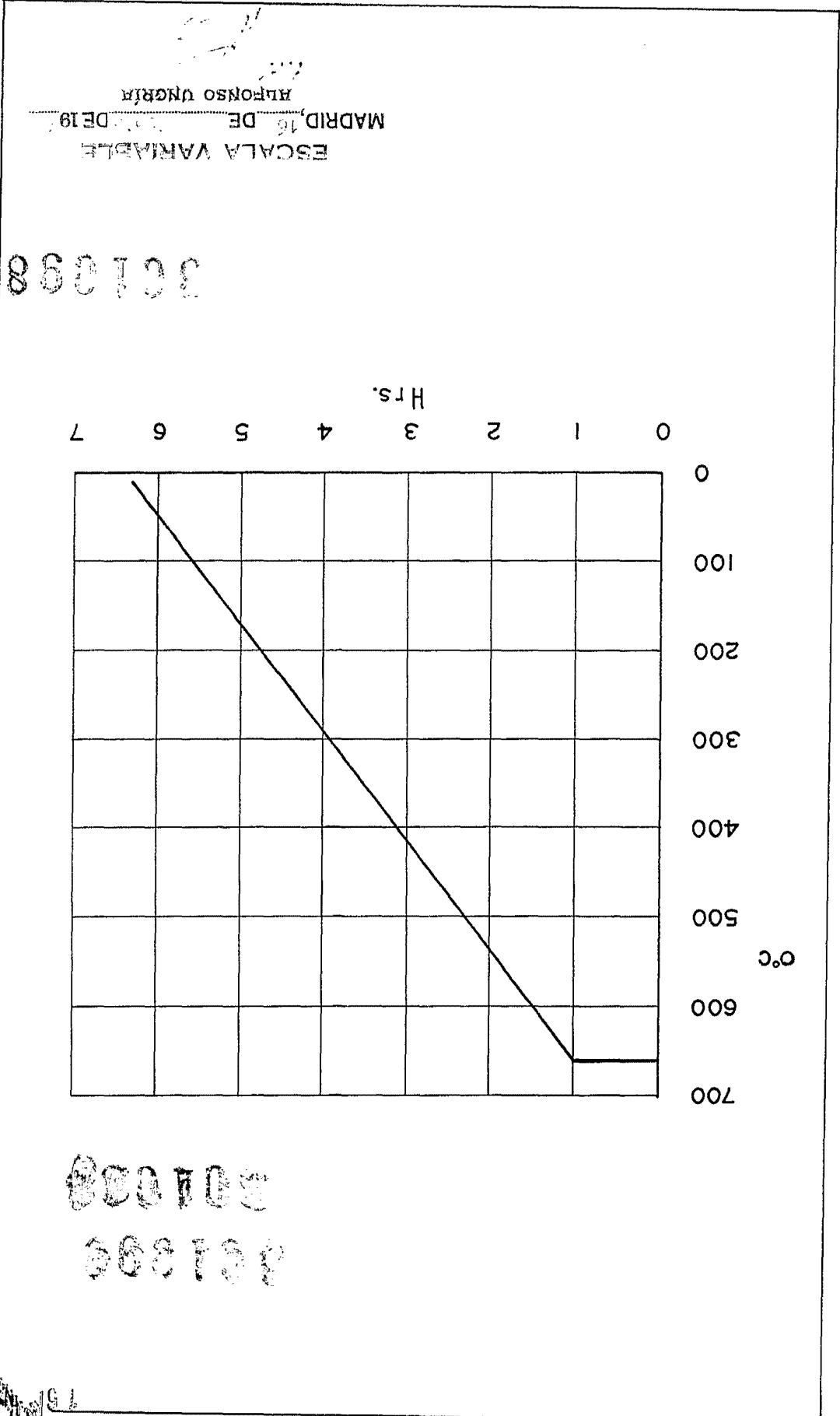
10

15

20

25

30



10

...