

26 OCT. 1964

P.- 27.546

Cases B.C.D.



305287

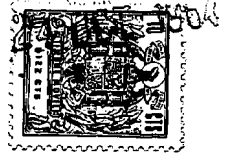
MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ARTICULOS DE VIDRIO TRANSPARENTES RESISTENTES A LA HUMEDAD"

5 La presente invención se dirige a la preparación de artículos de vidrio transparentes revestidos con óxido metálico, adecuados primordialmente para su uso como cerramientos que reducen la transmitancia de la energía solar de radiación y que permiten la visión por transparencia, y a un método para preparar tales cerramientos de visión perfeccionados.

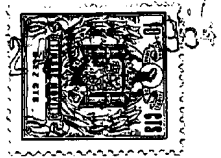
10 Debido a sus buenas propiedades de protección solar, el óxido de cobalto es un candidato prometedor para su uso como revestimiento en el vidrio transparente



protector frente al calor solar. Sin embargo, el empleo de películas de óxido de cobalto con este fin no ha conseguido nunca una aceptación comercial amplia, debido a varios problemas molestos.

5                   Uno de los principales problemas para depositar películas de óxido de cobalto es que es muy difícil conseguir la adherencia necesaria entre una película de óxido de cobalto y la base de vidrio sobre la que se deposita. Aún más, se han experimentado dificultades extremadas en  
10 forma de un aspecto moteado (parcheado) de las películas de óxido de cobalto, una vez formadas. El aspecto moteado se debe quizá a una adhesión no uniforme de la película de óxido de cobalto al vidrio, y a que queden atrapados soportes orgánicos y residuos orgánicos metálicos que no  
15 han experimentado pirólisis. Además, asociado con el aspecto moteado, las películas de óxido de cobalto depositadas sobre vidrio poseen una textura de película relativamente pobre, y presentan falta de uniformidad, no solo en la adherencia de la película, sino también en el espesor  
20 de la película depositada en diversas áreas del substrato de vidrio revestido.

Los problemas anteriores se combinan además con una duración inadecuada del artículo de vidrio revestido, particularmente en resistencia a la humedad. Esto restringe de forma importante el uso del artículo revestido en  
25 situaciones en las que está expuesto a la intemperie. Los intentos anteriores para mejorar la duración de las películas de óxido de cobalto, añadiendo a la solución de revestimiento compuestos orgánicos de níquel, estaño o hierro, y mediante diversos tratamientos térmicos adicionales  
30



les, solo tienen éxito en un grado limitado.

Otras dificultades que se han encontrado en los intentos para depositar películas de óxido de cobalto sobre vidrio son el veteado y cuarteamiento de la película. El veteado de la película se pone en evidencia por pequeñas variaciones circulares, verticales o diagonales de la textura de la película, las cuales variaciones, si tienen una naturaleza lo suficientemente importante, hacen que se rechace el artículo revestido con óxido de cobalto, por razones de estética, como cerramiento de protección solar que permite la visión por transparencia.

Los intentos de las técnicas anteriormente conocidas para superar estos problemas, en unión con el desarrollo de películas de óxido de cobalto sobre vidrio satisfactorias, han sido esencialmente ineficaces. En consecuencia, los artículos de vidrio revestidos con óxido de cobalto no han alcanzado nunca su potencial como revestimientos reductores de la energía solar para cerramientos que permitan la visión por transparencia.

Los defectos anteriormente mencionados se pueden eliminar sustancialmente, o por lo menos controlar en gran parte, mediante la práctica de la presente invención. Según la presente invención, se provee en primer lugar a la superficie de vidrio con un delgado sub-revestimiento de óxido de estaño, a una temperatura elevada, y a continuación, antes de que el artículo de vidrio tenga ocasión de enfriarse, se reviste por encima con una película de óxido de cobalto formada mediante pirólisis térmica de un compuesto de cobalto tal como acetilacetonato de cobalto. Observando estas dos características esenciales, la dispo

30 5287

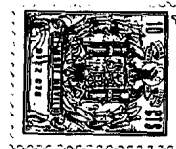


sición de un sub-revestimiento de óxido de estaño y la  
utilización de un procedimiento único de calentamiento,  
se pueden eliminar sustancialmente los problemas de adhe-  
sión pobre, moteado de la película, textura pobre de la  
5 película y cuarteamiento, falta de uniformidad del espe-  
sor, resistencia inadecuada a la humedad y, en general,  
poca duración.

El problema del cuarteamiento de la película  
que se puede presentar en un procedimiento de calentamien-  
10 to doble, tanto respecto al sub-revestimiento de óxido de  
estaño como al revestimiento superior de óxido de cobalto  
protector solar, se resuelve satisfactoriamente según la  
presente invención observando las dos características an-  
teriormente mencionadas. El cuarteamiento de la película  
15 sucede generalmente cuando un artículo de vidrio previamen-  
te revestido se somete a un segundo calentamiento después  
de que el artículo haya sido ya una vez calentado, reves-  
tido, y dejado enfriar por debajo de su punto de deforma-  
ción. Debido a que la base de vidrio tiene un coeficiente  
20 de expansión mayor, se expande más rápidamente que el  
revestimiento durante un calentamiento posterior, provo-  
cando como resultado pequeñas grietas o fisuras en el re-  
vestimiento. El problema de cuarteamiento se complica más  
cuando se aplica al vidrio un revestimiento que no sea  
25 uniforme en espesor.

Los solicitantes han descubierto que el cuarte-  
amiento de la película se puede eliminar sustancialmente,  
en primer lugar teniendo cuidado en la deposición del  
sub-revestimiento de óxido de estaño para evitar que se  
30 deposite la película de óxido de estaño con un espesor de

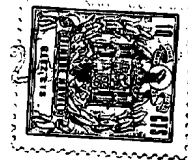
30 5287



masiado grande y, en segundo lugar, pirolizando térmica-  
mente el acetilacetato de cobalto para depositar la pe-  
lícula de óxido de cobalto inmediatamente después de la  
formación del sub-revestimiento de óxido de estaño, al  
5 tiempo que se mantiene una temperatura elevada suficiente  
para formar la película de óxido de cobalto. Depositando  
ambos revestimientos en una etapa única usando el mismo  
calor, y empleando como material de sub-revestimiento una  
película de óxido de estaño relativamente delgada, se pue  
10 de eliminar sustancialmente el problema del cuarteamiento  
de la película, respecto a tanto la película de óxido de  
estaño como la de óxido de cobalto.

#### PREPARACION DE LA BASE DE VIDRIO PARA REVESTIMIENTO

15 El problema del veteado de la película se puede  
controlar de forma satisfactoria, hasta el punto de que  
ya no sea una causa sustancial para rechazarla, sometien-  
do la superficie o superficies de vidrio que se han de re  
vestir a un aclarado con agua desmineralizada, antes de  
20 la operación de calentamiento que precede a la deposición  
del sub-revestimiento delgado de óxido de estaño. Para es  
te fin, el agua desmineralizada que se ha de emplear como  
aclarado antes del calentamiento debe tener una clasifica  
ción numérica de dureza menor de 6 partes por millón (ppm),  
25 alcalinidad menor de 20 ppm cuando se titula hasta el pun  
to de viraje de la fenolftaleína, y un contenido total en  
sólidos menor de 75 ppm, determinado a 110°C. El pH prefe  
rido del agua de aclarado empleada debe ser menor de 7;  
sin embargo, se ha empleado con éxito un agua de aclarado  
30 que tenía las características anteriores, pero que tenía



un pH tan alto como 10. Para preparar la base de vidrio para su revestimiento según la presente invención se puede emplear el equipo usual para limpieza de vidrio y aclarado.

5 El método para preparar la base de vidrio para su revestimiento según la presente invención implica generalmente, en primer lugar, espolvorear piedra pómez fina sobre la superficie de vidrio que se ha de revestir, seguido por una pulverización de agua del grifo caliente  
10 normal, esto es, agua del grifo que varíe desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente  $43,3^{\circ}\text{C}$ , para mojar la piedra pómez y formar una suspensión con las partículas de piedra pómez que sirven como partículas abrasivas para limpiar la superficie de vidrio que se ha de revestir.  
15 Después se frota la suspensión acuosa de piedra pómez, durante aproximadamente 1 minuto, con rodillos, según los métodos usuales de limpieza de vidrio y usando rodillos usuales de limpieza de vidrio, con objeto de eliminar de la superficie del vidrio la suciedad, escoria y  
20 otros materiales extraños indeseables. Después, la superficie de vidrio frotada y limpia se aclara con el mismo agua del grifo, para eliminar cualquier partícula de piedra pómez contenida sobre la misma. Después de este aclarado con agua del grifo, se pulveriza sobre la superficie  
25 de vidrio que se ha de revestir, o se aclara, o se pone en contacto de otra forma, agua desmineralizada. Este agua de aclarado desmineralizada no necesita estar caliente, y puede encontrarse a temperatura ambiente, es decir, entre  $15,6$  y  $32,2^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, aunque el agua desmineralizada no necesita estar caliente, no se presentan resul  
30



tados no satisfactorios aunque se caliente el agua desmi-  
neralizada empleada para el aclarado anterior al calenta-  
miento.

Poco después del aclarado con agua desminerali-  
5 zada, y preferiblemente inmediatamente después de secar el  
agua del artículo de vidrio mediante aire seco comprimido,  
la base de vidrio se calienta hasta una temperatura com-  
prendida entre aproximadamente  $204,5^{\circ}\text{C}$  y menos de la tem-  
peratura de reblandecimiento del vidrio, antes de la depo-  
10 sición del sub-revestimiento delgado de óxido de estaño.  
Generalmente, la base de vidrio se calienta hasta una tem-  
peratura que varía entre aproximadamente  $42,5^{\circ}\text{C}$  y  $732,2^{\circ}\text{C}$ ,  
antes de la deposición del sub-revestimiento delgado de  
óxido de estaño y, preferiblemente, la superficie del vi-  
15 drio se precalienta hasta una temperatura comprendida a-  
proximadamente entre  $537,8^{\circ}\text{C}$  y  $704,4^{\circ}\text{C}$ . La temperatura  
preferida a la que se calienta la base de vidrio antes de  
la deposición del sub-revestimiento delgado de óxido de  
estaño puede variar algo según la composición específica  
20 de la base de vidrio que se haya de revestir. Sin embargo,  
para la mayoría de las composiciones de base de vidrio de  
sosa-cal-sílice, el intervalo de temperaturas anteriormen-  
te anotado es completamente satisfactorio.

La base de vidrio se calienta de forma usual,  
25 haciéndola pasar a través de un horno usual de calenta-  
miento en el que la temperatura del vidrio se eleva desde  
la temperatura ambiente hasta la temperatura deseada de  
formación de película, durante un período comprendido a-  
proximadamente entre 3,5 y 6 minutos. Este período de ca-  
30 lentamiento se da aquí en sentido orientativo, pero se

30 32 37



pueden usar períodos de tiempo más largos o más cortos para llevar el vidrio a las temperaturas deseadas de formación de película, dependiendo de que se desee un calentamiento más gradual o más rápido.

5

#### DEPOSICION DEL SUB-REVESTIMIENTO DE OXIDO DE ESTAÑO

Al aplicar el sub-revestimiento de óxido de estaño, se ha de tener cuidado de depositar una película de óxido de estaño delgada y transparente. Para los fines de la presente invención, el espesor de la película de óxido de estaño depositada no debe ser mayor de 0,05 micras. Generalmente, el sub-revestimiento de película de óxido de estaño tiene un espesor comprendido aproximadamente entre 0,01 y 0,045 micras, y más preferiblemente entre 0,023 y 0,042 micras.

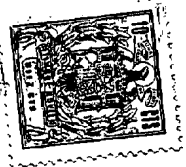
En la selección del compuesto o sal que contiene estaño que se haya de emplear para formar el revestimiento de óxido de estaño, se debe seleccionar un compuesto que contenga estaño y que produzca óxido de estaño, el cual no solo forme una película delgada de óxido de estaño, dentro de los intervalos de espesor anteriormente expuestos, sino que sea también capaz de formar una película delgada de espesor uniforme y que tenga una adherencia excelente a la base de vidrio sobre la que se deposita. Además, se debe emplear un compuesto que contenga estaño y que produzca óxido de estaño, el cuál sea capaz de disolverse o dispersarse fácilmente en el disolvente de revestimiento, y que sea capaz de permanecer disuelto o dispersado uniformemente en el mismo durante el contacto del compuesto de estaño con la base de vidrio calentado.

36 3287



Como clase general de materiales, los compuestos de estaño orgánicos son los que más se acercan al cumplimiento de los requisitos deseados mencionados anteriormente, como materiales de revestimiento que contienen estaño y que producen óxido de estaño. También se pueden emplear compuestos de estaño inorgánicos para formar las deseadas películas de óxido de estaño; sin embargo, el uso de muchos de estos compuestos tiene como resultado la existencia de reacciones adicionales con álcali sobre la superficie del vidrio, formando sobre el mismo una turbidez que hace estéticamente menos conveniente al artículo revestido con óxido de estaño. Cuando se forma una película de óxido de estaño a partir de sales y compuestos de estaño inorgánicos, se necesitan generalmente métodos tales como desalcalinización de la base de vidrio y/o deposición de una película protectora, que forme una barrera para el álcali, antes de depositar el revestimiento de óxido de estaño.

Con objeto de conseguir en la medida más completa los beneficios, incluyendo los ahorros económicos, que permite la presente invención, se emplean preferiblemente compuestos de estaño orgánicos. Los compuestos de estaño orgánicos que se pueden usar según la presente invención para producir revestimientos adecuados, delgados y transparentes, de óxido de estaño, incluyen: óxido de dibutil-estaño; octilatos estannosos, tales como 2-etilhexanoato estannoso, isooctilato estannoso, y mezclas de dos o más de estos octilatos estannosos; óxido de tributil-estaño; diacetato de dibutil-estaño; dilaurato de dibutil-estaño; acetato de tributil-estaño; maleato de dibutil-estaño;

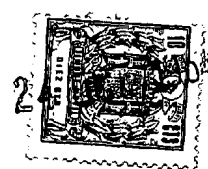


di-2-etilhexanoato de dibutil-estaño; tri-2-etilhexanoato  
de monobutil-estaño; mono-2-etilhexanoato de tributil-es-  
taño; acetato estannoso; n-propilato estannoso; dilaurato  
de dibutil-estaño; acetylacetoato de estaño; etc. Aunque  
5 se han relacionado como ejemplos los anteriores compues-  
tos de estaño orgánicos, ha de observarse que se pueden  
usar otros compuestos de estaño orgánicos que contienen  
estaño y que producen óxido de estaño, los cuales satisfa-  
cen los requisitos anteriormente definidos para su uso co  
10 mo compuesto formador de óxido de estaño.

El óxido de dibutil-estaño es un compuesto pre-  
ferido de estaño orgánico que contiene estaño y que forma  
óxido de estaño, no solo porque produce películas delga-  
das de óxido de estaño de espesor uniforme y que se adhie-  
15 ren tenazmente, sino también debido a su elevada concen-  
tración en peso de estaño. Esto permite que la deposición  
del deseado sub-revestimiento delgado de óxido de estaño  
tenga lugar muy rápidamente.

En la deposición del revestimiento de óxido de  
20 estaño sobre la base de vidrio calentada, preferiblemente  
se disuelve en primer lugar el compuesto orgánico que con-  
tiene estaño en un disolvente adecuado, por ejemplo un di-  
solvente orgánico. Se añade a la solución de revestimien-  
to un control de pH para asegurar el mantenimiento de un  
25 pH menor de aproximadamente 8 en la solución o dispersión  
de revestimiento, antes de ponerla en contacto con la su-  
perficie de vidrio calentada sobre la que se ha de formar  
la película. El disolvente específico escogido dependerá  
del compuesto orgánico de estaño específico empleado para  
30 formar el revestimiento de óxido de estaño. Aunque, nor-

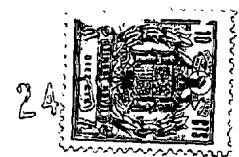
30 5287



malmente, el disolvente se emplea primordialmente como so  
porte para el compuesto orgánico que contiene estaño, en  
la práctica de la presente invención se emplea también co  
mo diluyente para reducir la concentración del compuesto  
que contiene estaño en la solución de revestimiento. Esto  
5 es necesario debido a las características de rapidez de  
formación de película del óxido de dibutil-estaño, y debi  
do a que la presente invención solo requiere una película  
muy delgada de óxido de estaño.

10 En la selección del disolvente orgánico que se  
ha de emplear para disolver el compuesto orgánico de esta  
ño escogido, las consideraciones pertinentes son la toxi  
cidad del material disolvente y sus propiedades de combus  
tión limpia cuando se somete a pirólisis debido al contac  
15 to con la base de vidrio precalentada. Cuando se emplea  
óxido de dibutil-estaño como compuesto orgánico que con  
tiene estaño y que produce óxido de estaño, el disolvente  
orgánico de elección es el n-propanol.

Además de los compuestos orgánicos de estaño de  
20 seados y del disolvente orgánico escogido, la solución de  
revestimiento formadora de óxido de estaño contiene, gene  
ralmente, agentes coadyuvantes que, de una forma u otra,  
ayudan a la formación de buenas películas de óxido de es  
taño. La consideración primordial para la elección de ta  
25 les materiales coadyuvantes para su inclusión en la solu  
ción de revestimiento formadora de óxido de estaño se ba  
sa en su capacidad para ayudar a la formación de películas  
de óxido de estaño de textura uniforme, continuas, trans  
parentes, sustancialmente incoloras, de buena claridad óp  
tica. Más adelante se discutirá, en relación con los ejem  
30



plos específicos, la inclusión de diversos agentes coadyu-  
vantes de revestimiento en la solución formadora de óxido  
de estaño.

5 La solución de revestimiento de estaño orgánico  
seleccionada, por ejemplo una solución de óxido de dibu-  
til-estaño en n-propanol, se pone convenientemente en con-  
tacto con la base de vidrio previamente calentada por  
cualquiera de una amplia variedad de métodos de revesti-  
miento y puesta en contacto. Se han conseguido resultados  
10 satisfactorios en la deposición de películas de óxido de  
estaño que tienen las propiedades anteriormente mencionadas,  
pulverizando soluciones de óxido de dibutil-estaño en  
n-propanol sobre la base de vidrio previamente calentada.  
Sin embargo, se pueden usar otros sistemas de revestimien-  
15 to y puesta en contacto, tales como revestimiento en flu-  
jo, tamizado, revestimiento en rodillos, revestimiento por  
inmersión, etc.

La atmósfera o medio ambiente en que se pone en  
contacto la solución de revestimiento que contiene com-  
20 puesto orgánico de estaño con la base de vidrio previamen-  
te calentada debe contener una fuente de suministro de  
oxígeno, para asegurar el desarrollo de una película de  
óxido de estaño por pirólisis térmica del compuesto orgá-  
nico de estaño. Para este fin bastará con aire corriente.  
25 Sin embargo, se pueden emplear otros medios ambiente y at-  
mósferas de procedimiento gaseosos y que contengan oxígeno,  
por ejemplo aire que tenga un contenido enriquecido de  
oxígeno, debido a que se haya mezclado con oxígeno gaseo-  
so.

30 En el momento de pulverizar la solución que con-

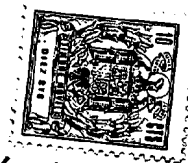
30



tiene compuesto orgánico de estaño sobre el vidrio previa-  
mente calentado, la temperatura de la superficie de vidrio  
sobre la que se ha de formar la película debe estar com-  
prendida aproximadamente entre 537,8°C y 704,4°C o ligera-  
5 mente más, pero la superficie del vidrio no debe estar a  
una temperatura tan elevada que se reblandezca el vidrio.  
A estas temperaturas elevadas, las entidades orgánicas  
del compuesto orgánico de estaño, así como el mismo disol-  
vente orgánico, se pirolizan térmicamente, es decir, se  
10 queman y oxidan eventualmente a dióxido de carbono y agua  
como productos secundarios de pirólisis más importantes.  
La volatilización inmediata del disolvente orgánico evita  
problemas de sobre-pulverización. Al mismo tiempo, la en-  
tidad de estaño del compuesto orgánico de estaño se oxida  
15 durante la atomización por pulverización, hasta alcanzar  
el estado deseado de óxido de estaño. En relación con és-  
to, el uso de sistemas corrientes de aplicación de pulve-  
rización con aire para la atomización adecuada del fluido  
es útil para aplicar la solución que contiene compuesto  
20 orgánico de estaño, ya que esta pulverización con aire  
ayuda más a la oxidación del compuesto orgánico de estaño  
hasta alcanzar el deseado estado de óxido de estaño. Los  
detalles del método para aplicar una película de óxido de  
estaño se describen más en la Patente U.S. nº 3.107.177.

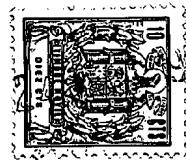
#### 25 DEPOSICION DEL REVESTIMIENTO DE OXIDO DE COBALTO

El revestimiento superior que contiene óxido de  
cobalto, que se forma sobre la película delgada, tenazmen-  
te adherente, de óxido de estaño, se forma a partir de un  
30 compuesto formador de película de óxido de cobalto, tal



como acetilacetato de cobalto, por pirólisis térmica del mismo, con objeto de conseguir los objetivos y beneficios que se pueden alcanzar con la presente invención. Preferiblemente, y para conseguir en la mayor medida los beneficios que se pueden alcanzar mediante la presente invención, la deposición del revestimiento de óxido de cobalto debe tener lugar inmediatamente después de poner en contacto el compuesto orgánico que contiene estaño con la base de vidrio previamente calentada, de tal forma que, en efecto, la totalidad del método de revestimiento necesita solo un procedimiento único de calentamiento del vidrio, en el que la misma energía térmica comunicada al vidrio para pirolizar la película de óxido de estaño se utiliza también para realizar la descomposición pirolítica de la solución que contiene cobalto y desarrollar el deseado revestimiento de óxido de cobalto sobre el vidrio.

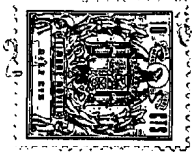
El desarrollo de ambos revestimientos mediante un procedimiento único de calentamiento se prefiere no solo debido a los ahorros conseguidos en energía térmica, sino también, y esto es más importante, debido al hecho de que este método elimina sustancialmente el problema de cuarteamiento anteriormente discutido. Más aún, la otra ventaja de adherencia tenaz de la película de óxido de cobalto podría ser debida, en parte, a su deposición sobre el revestimiento de óxido de estaño al mismo tiempo que se forma el revestimiento de óxido de estaño por pirólisis térmica del compuesto orgánico que contiene estaño. Actualmente no se puede explicar del todo la razón de la extraordinaria capacidad del acetilacetato de cobalto para formar películas de óxido de cobalto que tienen las



propiedades deseadas. Sin embargo, se cree que la rápida y eficaz pirólisis térmica del acetilacetonato de cobalto y disolvente orgánico empleado tiene como resultado que se atrape menos, o incluso que no se atrape sustancialmente ningún residuo de soporte orgánico y metal orgánico sin pirolizar. Desde luego, se ha de observar que las ventajas beneficiosas que se refieren a las propiedades de la película de óxido de cobalto no dependen necesariamente de esta o cualquier otra teoría sobre la forma de alcanzar las ventajas que se consiguen según la presente invención.

El término película de óxido metálico "que contiene óxido de cobalto" y expresiones similares, tal como aquí se usan, se han empleado para indicar que la película de revestimiento superior, aunque debe contener cantidades sustanciales de óxido de cobalto, es decir, desde 25% en peso hasta 100% en peso, puede contener adicionalmente hasta 75% en peso de otros óxidos, tal como de 0,1 a 75% en peso de los óxidos de hierro y/o cromo. El óxido de cobalto debe ser un constituyente sustancial de la película de óxido metálico de revestimiento superior, debido a sus buenas propiedades de protección solar, esto es, su capacidad para reducir la energía solar de radiación transmitida en cerramientos que permiten la visión por transparencia.

Los óxidos de hierro y cromo se incluyen preferiblemente en el revestimiento superior de óxido metálico que contiene óxido de cobalto, puesto que no disminuyen las propiedades del óxido de cobalto de protección frente a los rayos caloríficos solares, sino que ayudan a obte-



ner películas de protección solar más duras, que son más resistentes al deterioro superficial, por ejemplo arañamiento, que una película de óxido metálico que tenga óxido de cobalto como constituyente único. Más aún, la inclusión de óxido de hierro y óxido de cromo en la película de óxido metálico que contiene cobalto comunica también a estas películas transparentes un coloreado agradable, los cuales coloreados tienen valor estético especialmente en cerramientos que permitan la visión por transparencia y que tengan utilidad como elementos arquitectónicos agradables. Además, los óxidos de hierro, aunque no tan eficaces como los óxidos de cobalto, contribuyen también a las características de protección solar del artículo resultante deseado.

Aunque el componente óxido de cobalto del revestimiento de óxido metálico protector frente a los rayos caloríficos solares se forma preferiblemente a partir de acetilacetato de cobalto, según la presente invención, los óxidos metálicos coadyuvantes presentes en el vidrio revestido con óxido metálico, tales como óxido de hierro, óxido de cromo, etc, no se han de derivar necesariamente de la pirólisis de su acetilacetato correspondiente. Sin embargo, cuando la película de óxido metálico protectora solar contiene otros óxidos metálicos además de óxido de cobalto, se prefiere que estos otros óxidos metálicos se formen a partir de su acetilacetato, ya que, haciéndolo así, se puede conseguir mayor compatibilidad, uniformidad y textura de la película de óxido metálico, junto con las ventajas, respecto al procedimiento, de una deposición más rápida y más eficaz de los revestimientos superiores



de óxido metálico que contienen cobalto.

Aunque el óxido de hierro y el óxido de cromo se han mencionado aquí como materiales de óxido metálico coad  
yuvantes para su inclusión con el óxido de cobalto en la  
5 película que contiene óxido de cobalto protectora solar,  
se pueden incluir también en el revestimiento que contie-  
ne óxido de cobalto otros óxidos metálicos, preferiblement  
e formados también a partir del correspondiente acetila-  
cetonato. Los siguientes óxidos metálicos se pueden incluir  
10 en lugar de, o además de tanto el óxido de hierro como el  
óxido de cromo, para formar películas protectoras solares  
de óxido metálico que contienen óxido de cobalto, que tie-  
nen una amplia variedad de colores y otras propiedades be  
neficiosas: óxido de níquel, óxido manganeso, óxido mangá-  
15 nico, óxido cúprico, óxido ferroso, óxido férrico, óxido  
de vanadio, óxido de titanio, óxido de titanilo, óxido de  
cerio, óxido de circonio, óxido de estaño y óxido de to-  
rio.

Las soluciones de revestimiento de acetilaceto-  
20 nato de cobalto se pueden preparar, de forma similar a la  
anteriormente expuesta, en unión con la preparación de so-  
luciones de revestimiento que contienen compuesto orgáni-  
co de estaño, esto es, disolviendo o dispersando acetila-  
cetonato de cobalto, así como los compuestos precursores  
25 formadores de óxido de hierro, de cromo, y de otro metal  
respectivo, en un disolvente orgánico adecuado. La solu-  
ción que contiene el acetilacetonato de cobalto y los res  
pectivos compuestos precursores adicionales se puede apli-  
car a la base de vidrio caliente que contiene ahora un re  
30 vestimiento delgado de óxido de estaño, recientemente for-

30 5287



mado, desarrollado al mismo tiempo sobre la misma.

Un sistema disolvente superior para los acetilacetonatos metálicos, particularmente para los metales que se encuentran en sus estados superiores de valencia, comprende un compuesto orgánico polar junto con un compuesto aromático apolar. El componente polar es un alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, con un grupo hidroxilo. Los componentes polares representativos que se pueden emplear incluyen metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 10 1-butanol, 2-butanol e isobutanol. Los componentes aromáticos apolares que se pueden usar incluyen benceno, tolueno y xileno. En la práctica de la presente invención, el intervalo preferido para cada uno de los componentes comprendidos en la mezcla disolvente es de 5 a 75% en volumen del componente alcohol y de 95 a 25% en volumen del 15 componente aromático apolar.

Cuando se dirigió la atención por vez primera al uso de los acetilacetonatos metálicos en una composición para revestimiento, se creyó que el disolvente que proporcionaría la solubilidad máxima sería el benceno 100%. Durante los primeros experimentos con los acetilacetonatos metálicos, empleando diversos disolventes, se descubrió que, de hecho, el benceno o metanol eran los disolventes que producían la mayor solubilidad, siendo el benceno superior al metanol. Sorprendentemente, se descubrió después que la solubilidad de los acetilacetonatos metálicos aumentó en cantidad significativa en mezclas de benceno y metanol, en una cantidad que era mayor que la que estaría normalmente indicada por su solubilidad en cada uno de 25 estos disolventes por separado. Además de la solubilidad 30



5 aumentada, se reconoció también que una mezcla disolvente de benceno y metanol modificaría ventajosamente las características de toxicidad y capacidad de explosión y el punto de congelación relativamente alto (4,4°C) inherente al uso de benceno por sí solo.

10 Este aumento de la solubilidad sobre la que se obtiene tanto con benceno como con metanol por sí solos es continua hasta que se alcanza una mezcla de aproximadamente 25% en volumen de metanol y 75% en volumen de benceno, tal como se ilustra en la fig. 1, que representa por separado las solubilidades del acetilacetato de cobalto, hierro y cromo en metanol benceno, a temperatura ambiente (15,6-26,7°C). Se observó un aumento similar de la solubilidad, sobre la que se puede obtener con cualquiera de  
15 los componentes por sí solo, en el caso de un disolvente que comprendía una mezcla de tolueno y metanol, tal como se ilustra en la fig. 2, que representa por separado las solubilidades del acetilacetato de cobalto, hierro y cromo en metanol/tolueno, a temperatura ambiente (15,6-  
20 26,7°C). Sin embargo, como se puede observar en la fig. 2, la mezcla óptima parece ser más bien del orden de 35% en volumen de metanol y 65% en volumen de tolueno. Las combinaciones de los acetilacetatos de cobalto, hierro y cromo presentan, análogamente, una solubilidad aumentada en estas mezclas disolventes.  
25

Lo que sigue son soluciones saturadas de acetilacetato de cobalto, hierro y cromo, a temperatura ambiente, usando mezclas de metanol/benceno, metanol/tolueno, metanol/xileno, 1-propanol/tolueno, etanol/tolueno y etanol/benceno.  
30

TABLA I

Sistema disolvente % en volumen		Compuesto acetilacetato % en peso			Metal % en peso		
Metanol	Benceno	Co	Fe	Cr	Co	Fe	Cr
0	100	12,5	32,0	25,0	2,07	5,00	3,68
10	90	22,7	43,6	33,7	3,75	7,24	5,02
15	85	25,4	46,2	35,0	4,21	7,66	5,22
20	80	26,3	46,3	35,5	4,36	7,69	5,29
25	75	27,2	46,8	35,4	4,50	7,77	5,28
35	65	25,5	46,5	33,8	4,23	7,71	5,04
50	50	21,9	42,8	29,9	3,62	6,70	4,40
75	25	11,6	27,8	15,6	1,92	4,62	2,32
100	0	2,9	11,5	7,3	0,48	1,80	1,07
<u>Metanol</u>	<u>Tolueno</u>						
0	100	4,0	15,2	10,6	0,66	2,38	1,56
10	90	13,8	30,4	20,7	2,28	5,05	3,08
15	85	14,6	35,0	22,1	2,42	5,80	3,29
20	80	17,3	36,5	23,1	2,87	6,05	3,44
25	75	18,5	39,3	23,6	3,07	6,52	3,52
35	65	19,2	38,9	22,9	3,19	6,45	3,41
50	50	14,8	37,1	20,3	2,48	6,15	3,02
75	25	9,2	23,1	12,0	1,53	3,83	1,79
100	0	2,9	11,5	7,3	0,48	1,80	1,07
<u>Metanol</u>	<u>Xileno</u>						
0	100	1,4	5,1	4,9	0,23	0,80	0,72
50	50	11,2	28,4	17,6	1,85	4,44	2,59
100	0	2,9	11,5	7,3	0,48	1,80	1,07

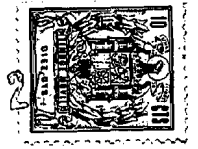


Handwritten marks and numbers at the bottom of the page, including a circled '3', a circled '1', and the number '27'.

TABLA I (Continuación)

Sistema disolvente % en volumen	Compuesto acetilacetato % en peso	Metal % en peso		
		Co	Fe	Cr
<u>1-Propanol</u>				
<u>Tolueno</u>				
25	7,15	---	---	---
<u>Etanol</u>				
<u>Tolueno</u>				
25	10,5	27,5	16,6	1,75
<u>Etanol</u>				
<u>Benceno</u>				
25	18,2	---	---	3,04

30 5287





Lo que sigue son diversas soluciones saturadas de acetilacetatos metálicos a temperatura ambiente, usando un sistema disolvente de 25% en volumen de metanol y 75% en volumen de benceno.

5

TABLA II

<u>Compuesto acetilacetato</u>	<u>Compuesto acetilacetato % en peso</u>	<u>Metal % en peso</u>
Vanadilo $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	9,40	1,82
Vanadio $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	22,90	3,34
10 Titanilo $\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	40,90	7,40
Titanio $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	47,40	8,25
Cúprico $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	0,60	0,14
Circonio $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$	8,50	1,16
15 Níquel $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	5,05	1,18

La solubilidad aumentada de los acetilacetatos metálicos en un sistema disolvente polar orgánico/apolar aromático a temperatura ambiente es particularmente significativa respecto a la formación de películas de óxido metálico sobre vidrio caliente, por ejemplo películas de óxido metálico de cobalto o que contienen cobalto. Hasta la fecha, estas soluciones formadoras de película se han formulado, por lo general, de tal forma que contuviesen 2 ó 4% en peso de contenido total en metal. La solubilidad máxima del acetilacetato de cobalto en benceno 100%, a temperatura ambiente, es 2,07% en peso. Según esto, usando benceno 100% como disolvente, no sería posible obtener una formulación con 4% de contenido total en metal a temperatura ambiente. Usando solamente benceno es difícil obtener a temperatura ambiente incluso una formu-

30

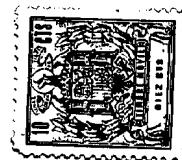
30 5287



lación con 2% de contenido total en metal. En la práctica, la solución se hace inestable cuando se acerca a la solubilidad máxima. Así, el compuesto tenderá a recristalizar, lo que tiene como resultado un contenido incontrolado de metal en la solución, y la obturación de los orificios de la pistola de pulverización, cuando se empleen pistolas de pulverización para suministrar una solución de pulverización que contiene óxido de cobalto.

Según esto, sin la solubilidad mejorada que se obtiene mediante el uso de las mezclas disolventes anteriormente descritas, no se podría producir una película de óxido metálico de cobalto o que contiene cobalto a partir de una solución de contenido total en metal igual a tanto el 2% como el 4%, a temperatura ambiente. Se cree que sería muy difícil, si no imposible, producir una película aceptable de cobalto o que contenga cobalto a partir de una solución que tenga un contenido inferior en cobalto, debido a la relativamente baja velocidad de formación de la película. La única otra alternativa sería preparar soluciones que tuviesen un contenido adecuado en cobalto a temperaturas aumentadas, pero esto necesitaría un mezclador, almacenamiento y equipo de pulverización complicados, para mantener la solución a una temperatura que evitase la recristalización del acetilacetonato de cobalto.

Empleando un sistema disolvente de metanol/benceno o metanol/tolueno, los acetilacetonatos metálicos se pueden disolver hasta formar verdaderas soluciones a temperatura ambiente, que tienen el contenido en metal muy aumentado que es necesario para formar películas de óxido metálico sobre vidrio caliente. Estos sistemas producen

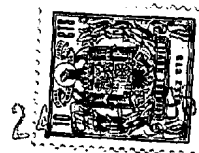


una velocidad de formación de película aumentada, y re- fuerzan la estabilidad de la solución, siendo estas dos cosas necesarias para la formación de películas exentas de motas por aplicación, mediante pulverización, de solucio-  
5 nes formadoras de película de óxido metálico.

Además, el hecho de que se puede obtener a tem- peratura ambiente una solubilidad aumentada es una ventaja adicional, puesto que la solución de revestimiento se pue- de preparar más fácilmente sin necesidad de equipo de mez-  
10 cla calentado, condiciones especiales de almacenamiento o aparatos de pulverización calentados.

Aunque se puede usar cualquier método satisfac- torio de puesta en contacto o de revestimiento para depo- sitar la solución de acetilacetato de cobalto, formado-  
15 ra de óxido de cobalto, sobre la superficie caliente de vidrio calentado, recubierta por película reciente de óxi- do de estaño, la aplicación por pulverización utilizando la atomización usual ha producido hasta ahora los mejores resultados. En relación con esto, se deben tomar las pre-  
20 cauciones adecuadas para asegurar la presencia de una can- tidad suficiente de aire, u otro gas que contenga oxígeno, para asegurar la oxidación del acetilacetato de cobalto a óxido de cobalto en un período de tiempo razonablemente rápido.

Como se ha mencionado anteriormente, la forma más preferida para realizar el método de formación de pe-  
25 lícula de óxido de cobalto consiste en depositar la pelí- cula de óxido de cobalto inmediatamente después de pulveri- zar la solución que contiene compuesto orgánico de estaño formador de óxido de estaño sobre la superficie de vidrio  
30



previamente calentada. Respecto a esto, un lapso satisfactorio de tiempo entre la deposición inicial del revestimiento formador de óxido de estaño sobre el vidrio caliente, y el comienzo del contacto con la solución formadora de óxido de cobalto que contiene acetilacetonato de cobalto, no debe exceder de aproximadamente 5,0 segundos sin calentamiento suplementario, con objeto de asegurar la totalidad de los beneficios que se pueden alcanzar según la presente invención. Generalmente, el lapso de tiempo varía aproximadamente entre 0,3 y 3 segundos, y más preferiblemente entre 0,5 y 1,7 segundos.

Esta deposición casi simultánea de los revestimientos tanto de óxido de estaño como de óxido de cobalto se puede realizar fácilmente disponiendo el artículo de vidrio con la superficie que se ha de revestir en posición hacia arriba sobre una cinta transportadora que se mueve a una velocidad lineal comprendida entre 91,5 y 355,6 cm/min. a través de una estufa calentada equipada para calentar el vidrio desde la temperatura ambiente hasta una temperatura comprendida aproximadamente entre 537,8° C y 760° C en un período de 3,5 a 6 min, dependiendo de la composición y espesor del artículo de vidrio determinado. Luego, inmediatamente después de la salida del artículo de vidrio calentado del horno de calentamiento, se pulveriza o impulsa de otra forma la solución de revestimiento de óxido de estaño, en presencia de una atmósfera que contiene oxígeno, por ejemplo aire, sobre la superficie del vidrio caliente. Inmediatamente después de esto se aplica la solución de revestimiento formadora de óxido de cobalto, para depositar el revestimiento de óxido de co-



balto sobre el revestimiento reciente de óxido de estaño.

Diversas disposiciones adecuadas de una plurali-  
dad de pistolas de pulverización u otros sistemas de apli-  
cación de pulverización por aire bastan para asegurar la  
5 rápida deposición de la solución de pulverización formado  
ra de óxido de cobalto sobre la superficie caliente del  
vidrio, revestida con película de óxido de estaño. Se pue-  
de emplear cualquier disposición, de entre una amplia va-  
riedad de sistemas de pulverización o de otra forma de  
10 puesta en contacto, que asegure un contacto adecuado rápi-  
do de la solución de revestimiento de cobalto, dentro de  
un período de aproximadamente 5 seg. después del contacto  
inicial del revestimiento formador de óxido de estaño con  
la superficie caliente del vidrio. Más adelante, en los  
15 ejemplos, se mencionan ejemplos de disposiciones de tales  
dispositivos de revestimiento y de otras formas de puesta  
en contacto.

Aunque, como se ha mencionado anteriormente, la  
forma más preferible de llevar a la práctica la presente  
20 invención implica una deposición casi simultánea de los  
revestimientos tanto de óxido de estaño como de óxido de  
cobalto, también se incluye dentro del alcance de la pre-  
sente invención la deposición del revestimiento de óxido  
de estaño seguida por la formación, sobre el mismo, de la  
25 película de óxido de cobalto. Sin embargo, para eliminar  
el problema de cuarteamiento que se presenta cuando la so-  
lución de revestimiento de acetilacetonato de cobalto no  
se deposita sobre la superficie, revestida con óxido de  
estaño, del vidrio inmediatamente después de la deposición  
30 de la solución formadora de óxido de estaño, es necesario



formar la película de óxido de cobalto sobre la película de óxido de estaño antes de que la temperatura del vidrio descienda por debajo de su punto de distorsión. Por tanto, cuando hay un lapso de tiempo entre la deposición de las películas de óxido de estaño y óxido de cobalto, generalmente es necesario proveer calor suplementario al artículo de vidrio revestido por película de óxido de estaño, para neutralizar el efecto de enfriamiento del revestimiento de óxido de estaño, con objeto de que el artículo se mantenga a una temperatura comprendida aproximadamente entre 537,8°C y 704,4°C o más, dependiendo del punto de distorsión de la composición concreta de vidrio base que se esté revistiendo con película. Tal calentamiento suplementario puede ser necesario para neutralizar el efecto de enfriamiento del revestimiento de óxido de estaño, y del enfriamiento que resulta por la temperatura ambiente y/o corrientes de aire.

Con cualquiera de las técnicas anteriores, es decir, ya se aplique la solución formadora de óxido de cobalto siguiendo inmediatamente a la solución formadora de óxido de estaño, o si existe un lapso de tiempo entre la deposición de las dos soluciones de revestimiento, el vidrio está soportado preferiblemente en posición horizontal durante la deposición de película, y los dispositivos de pulverización o de otro tipo de revestimiento se disponen entonces para que impulsen y atomicen las respectivas soluciones de revestimiento sobre la superficie superior del vidrio en el que se ha de depositar la película, en una dirección generalmente perpendicular.

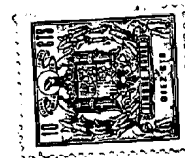
Además de la función de formación de película,

31287



la aplicación por pulverización de tanto la solución de revestimiento formadora de óxido de estaño como la solución de revestimiento formadora de óxido de cobalto comunica características de fortalecimiento térmico al artículo de vidrio, debido al efecto de enfriamiento rápido que es consecuencia de este método de aplicación. La doble pulverización que sigue inmediatamente a la operación única de calentamiento enfría rápidamente el vidrio desde una temperatura muy por encima del punto de distorsión hasta una temperatura por debajo del punto de distorsión, con mayor eficacia que los métodos de pulverización única anteriormente utilizados. Tal enfriamiento rápido establece esfuerzos de compresión cerca de las superficies y bordes del artículo de vidrio, reforzando así la resistencia del mismo. Por ejemplo, para placas grandes de vidrio, esto es, de aproximadamente 1,8 m por 3,6 m por 6,4 mm de espesor, se puede mantener una compresión de bordes mínima igual a 500 m/u. En placas de vidrio de tamaño comparable con el anterior se dispuso un revestimiento similar de óxido metálico, salvo en que estas placas se revistieron por un método de pulverización única, sin utilizar el sub-revestimiento de óxido de estaño, tal como se expone en la Solicitud de patente U. S. serie nº 92.169, de Saunders y otros, del 28 de Febrero de 1961. Se ha observado que estas últimas placas tienen valores de compresión de borde tan bajos como 350 m/u.

Después de la deposición de la película de revestimiento superior, protectora del calor solar, de óxido metálico que contiene óxido de cobalto, el artículo de vidrio se enfría. El método de enfriamiento se puede rea-



lizar de forma más o menos gradual, o se puede realizar rápidamente, comunicando el último método grados variables de recocido térmico, con lo que se refuerza más la resistencia de todo el artículo de vidrio revestido.

5                    Como se ha mencionado anteriormente, el vidrio se soporta preferiblemente en posición horizontal durante la aplicación de los revestimientos de óxido de estaño y óxido de cobalto sobre el mismo. En tales casos, la superficie inferior del vidrio puede estar en contacto con rodillos soporte, algunos de los cuales pueden estar accio-  
10                    nados. El borde de conducción de la superficie superior del artículo de vidrio se pone en contacto en primer lugar con la solución formadora de película de óxido de estaño, y en segundo lugar con la solución formadora de óxido de  
15                    cobalto.

                    Para soportar el vidrio durante las operaciones de calentamiento, revestimiento y enfriamiento se pueden usar, en lugar de rodillos, bandas transportadoras perforadas, o disposiciones de rodillos que poseen soporte parcial de aire para la superficie inferior del vidrio. Más  
20                    aún, el vidrio se puede soportar horizontalmente, parcial o totalmente, mediante una película delgada de aire u otros medios gaseosos inertes durante el calentamiento, revestimiento y enfriamiento. Un ejemplo de un dispositivo  
25                    de soporte con aire se puede encontrar en la Solicitud de patente U.S. serie nº 140.135, de Fredley y otros, del 22 de Septiembre de 1961.

                    Después de que ha tenido lugar el enfriamiento del artículo de vidrio revestido, se inspecciona el artículo revestido antes de usarlo como cerramiento que permi  
30



te la visión por transparencia, con transmitancia reducida del calor solar.

Una de las principales propiedades que se requieren en los artículos de vidrio revestidos con película de óxido de cobalto, que se destinan para su uso como cerramientos protectores del calor y que permiten la visión por transparencia, es que deben poseer buena resistencia a la humedad y duración general cuando estén expuestos a la intemperie. En relación con esto, los solicitantes han descubierto que es esencial depositar en primer lugar la película de óxido de estaño sobre el vidrio, antes de la deposición de la película que contiene óxido de cobalto. Si se suprime la película de sub-revestimiento de óxido de estaño y se deposita la película de óxido de cobalto directamente sobre el vidrio caliente, las películas de óxido de cobalto así formadas no poseen la necesaria resistencia a la humedad y duración frente a la exposición a la intemperie. Así, aunque se pueden formar revestimientos adherentes de óxido de cobalto directamente sobre vidrio, pulverizando una solución orgánica de acetilacetato de cobalto sobre una superficie de vidrio previamente calentada, la película de óxido de cobalto así formada no tendrá la resistencia a la humedad y duración necesarias para su uso en cerramientos que permiten la visión, los cuales estén en contacto con los elementos.

Para ejemplificar la necesidad absoluta de emplear un sub-revestimiento de óxido de estaño antes de la deposición de las películas que contienen óxido de cobalto, se realizaron ensayos de exposición durante 6 meses de placas de vidrio de sosa-cal-sílice revestidas con óxido de



5 cobalto, las cuales tenían idéntica composición de vidrio. En un grupo de las muestras de vidrio ensayadas se dispuso un revestimiento de óxido de cobalto aplicado directamente sobre la superficie del vidrio caliente, mientras que en el otro grupo de muestras se dispuso un delgado sub-revestimiento preliminar de óxido de estaño, seguido por el revestimiento superior de óxido de cobalto. En ambos casos, las películas de óxido de cobalto se formaron por pirólisis térmica de acetilacetonato de cobalto, usando las mismas soluciones orgánicas de revestimiento y las mismas temperaturas de deposición de película.

10 Los resultados de estos ensayos de exposición a la intemperie durante 6 meses fueron sorprendentes. No falló ninguno de los revestimientos de óxido de cobalto que se aplicaron sobre vidrio al que se había aplicado primero óxido de estaño, pero todos los revestimientos de óxido de cobalto que se aplicaron directamente sobre la superficie desnuda del vidrio fallaron debido a una resistencia inadecuada a la humedad y duración no satisfactoria. No se entiende del todo la explicación de estos resultados tan teatrales de los ensayos. Sin embargo, se cree que se debe al ataque de la humedad en la interfase óxido de cobalto/vidrio. Caso de que esto sea así, parece luego que el delgado sub-revestimiento de óxido de estaño evita o inhibe sustancialmente el acceso de la humedad a la interfase óxido de cobalto/vidrio, actuando así como capa de barrera resistente a la humedad.

15 Más aún, la evidencia experimental de que se dispone actualmente indica que la presencia de un sub-revestimiento de óxido de estaño ayuda sustancialmente a la tenaz

30 35 5287



adherencia de la película de óxido de cobalto, puesto que los revestimientos de óxido de cobalto depositados sobre vidrio provisto de película de óxido de estaño exhiben una adherencia mucho mayor que aquellos depositados sobre superficies de vidrio desnudas, a pesar del hecho de que en ambos casos se emplearon composiciones idénticas de vidrio base, ambos grupos de artículos se sometieron a las mismas condiciones anteriores al revestimiento, esto es, aclarado con agua desmineralizada, temperaturas de formación de película, y ambas películas de óxido de cobalto se formaron a partir de acetilacetato de cobalto.

La presente invención se ilustra con más detalle en los ejemplos que siguen. Sin embargo, se ha de entender que la presente invención, en sus aspectos más amplios, no queda limitada necesariamente al uso de las temperaturas, disolventes, métodos de revestimiento, métodos de puesta en contacto y materiales coadyuvantes de revestimiento específicos, y otras limitaciones de procedimientos expuestas en los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 1

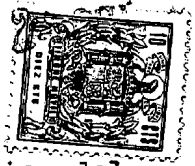
##### Composición de vidrio

<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
SiO <sub>2</sub>	73,0
Na <sub>2</sub> O	13,2
CaO	8,5
MgO	3,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4
NaCl	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1



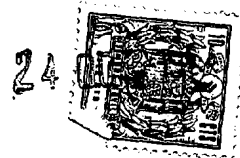
Se espolvorearon con piedra pómez finas hojas de vidrio de 30,5 cm por 30,5 cm por 3,2 mm, de la composición calculada relacionada anteriormente, y se pulverizó sobre ellas agua caliente del grifo (43,3°C) para mo-  
5 jar la piedra pómez y formar una suspensión para limpiar la superficie de vidrio sobre la que se tenía que depositar la película. Luego se frotó la superficie de vidrio con rodillos usuales de frotamiento, durante un período de aproximadamente 1 min, para limpiar la suciedad de la su-  
10 perficie, escoria y otras partículas extrañas de la superficie de vidrio. Después se aclaró con agua caliente (43,3°C) la suspensión acuosa de piedra pómez para limpieza, hasta que se eliminó toda la suspensión para limpieza. Después de esto, se aclaró la superficie superior del vi-  
15 drio con agua desmineralizada que tenía un pH aproximadamente igual a 6,5 y una clasificación numérica de dureza menor de 5 ppm, y las características adicionales descritas con anterioridad, pulverizando el agua desmineralizada sobre la superficie superior del vidrio. Durante este  
20 aclarado con agua desmineralizada, el vidrio se estaba desplazando sobre rodillos que transportaban el vidrio a una velocidad de 305 cm/min. Se aplicaron aproximadamente de 11,4 a 15,1 litros/min. de agua desmineralizada a la superficie superior de los artículos de vidrio sobre los que  
25 se tenía que formar película, a medida que pasaban bajo las boquillas de pulverización, situadas más arriba, que aplicaban el agua desmineralizada.

Luego se secó al aire la superficie superior del artículo de vidrio (es decir, la superficie sobre la que  
30 se tenía que formar película), soplando aire comprimido so



bre la misma. Mientras tanto, la superficie inferior del  
vidrio se secó por contacto con rodillos secantes espa-  
ciados periódicamente en el sistema de rodillos de trans-  
porte. Luego, estos artículos de vidrio desmineralizados  
5 y aclarados se transportaron a la misma velocidad al in-  
terior de un horno de calentamiento. La entrada del hor-  
no de calentamiento se mantenía a la temperatura ambiente,  
mientras que la temperatura del extremo de salida del hor-  
no de calentamiento se mantenía a entre 593,3°C y 649°C.  
10 El tiempo de residencia en el horno de calentamiento fue  
aproximadamente de 4 min para cada hoja de vidrio. Este  
fue un tiempo suficiente para elevar la temperatura de la  
hoja de vidrio desde la temperatura ambiente hasta una  
temperatura de aproximadamente 621,1°C en el extremo de  
15 salida del horno de calentamiento.

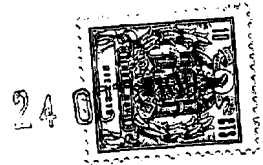
Las soluciones que contienen estaño y cobalto  
se pulverizaron sobre la superficie superior de las hojas  
de vidrio mediante pistolas pulverizadoras Binks nº 18,  
que tenían un diámetro de orificio para fluido igual a  
20 0,4 mm para la solución que contiene estaño y un diáme-  
tro de orificio igual a 0,8 mm para la solución que con-  
tiene cobalto, y provistos de empaquetaduras y juntas de  
pistón de "Teflón". La primera pistola pulverizadora, que  
dispersa la solución que contiene estaño, estaba situada  
25 a una distancia de 21,6 cm del extremo más de fuera del  
horno de calentamiento. La segunda y tercera pistolas su-  
ministran la solución que contiene cobalto sobre la hoja  
de vidrio que se ha revestido previamente con un compues-  
to de estaño suministrado por la primera pistola pulveri-  
30 zadora. Estas tres pistolas pulverizadoras se dispusieron



una detrás de otra, estando situada la abertura de pulverización de cada pistola aproximadamente 23 cm por encima de la superficie superior del vidrio que se tenía que revestir. La boquilla de pulverización de la segunda pistola pulverizadora estaba situada aproximadamente a 25,4 cm de la de la primera pistola pulverizadora. La tercera pistola pulverizadora, que también suministraba solución de revestimiento de cobalto, estaba situada aproximadamente a 23 cm de la segunda pistola pulverizadora.

10 La solución orgánica de estaño suministrada por la primera pistola pulverizadora contenía 100 g de óxido de dibutil-estaño, 40 g de acetato amónico, 86,4 g de una solución de HF al 10% en peso en alcohol 3A (19 litros del alcohol metanol mezclados con 378,5 litros del alcohol etanol de 95% de pureza), 226 cc de alcohol n-propílico, y el HCl suficiente para producir aproximadamente 0,5% en peso, basado en el peso del estaño de la solución. Esta solución de estaño se suministró sobre la superficie de vidrio calentada mediante la pistola de pulverización, usando una presión de aire igual a 3,2 kg/cm<sup>2</sup> manom.

20 La solución de revestimiento de acetilacetonato de cobalto contenida en tanto la segunda como la tercera pistola pulverizadora consistía en 3,56% en peso de acetilacetonato de cobalto, 3,56% en peso de acetilacetonato de hierro, 5,47% en peso de acetilacetonato de cromo, 67,1% en peso de benceno, y 20,31% en peso de metanol, sirviendo los dos últimos materiales como disolventes. Esta solución de revestimiento que contiene cobalto se preparó en primer lugar mezclando los disolventes benceno y metanol y, en segundo lugar, disolviendo en los mismos

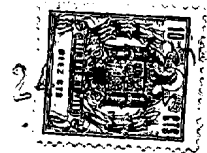


los acetilacetatos de cobalto, hierro y cromo. La presión de aire y diámetro de orificio de flúidos de las pistolas pulverizadoras que suministran la solución de revestimiento que contiene cobalto fueron las mismas que se han expuesto anteriormente en relación con la solución de revestimiento de estaño. Tanto la segunda como la tercera pistola de pulverización suministraban la misma solución que contiene cobalto.

La hoja de vidrio se transportó a una velocidad lineal de aproximadamente 305 cm/min más allá de las tres pistolas pulverizadoras, dispuestas de la forma indicada anteriormente. Después de la deposición del último revestimiento, las hojas de vidrio así revestidas, que estaban a una temperatura de aproximadamente 482,2°C a 593,3°C, se dejaron enfriar gradualmente hasta la temperatura ambiente.

Las hojas de vidrio así revestidas poseían una transmitancia media de luminosidad igual al 45%, una reflectancia media de la energía solar total igual a 32%, y tenían un ligero color azul en el lado revestido, debido al óxido de cobalto del revestimiento superior de óxido metálico. Los artículos producidos en este ejemplo son útiles como cerramientos uniformes que reflejan la energía solar de radiación y que permiten la visión por transparencia. Las hojas de vidrio no revestidas de idéntica composición poseen una transmitancia de luminosidad del 90% y una reflectancia media de la energía solar total del 8%.

El espesor de la capa de óxido de estaño fue de aproximadamente 0,025 micras, y el espesor de la capa de



óxido de cobalto/óxido de hierro/óxido de cromo fue aproximadamente 0,047 micras.

Ejemplo 2

5

Composición de vidrio

<u>Componentes</u>	<u>% en peso</u>
SiO <sub>2</sub>	71,6
Na <sub>2</sub> O	13,1
CaO	11,7
10 MgO	2,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7
NaCl	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2

15

Se limpiaron con piedra pómez, se aclararon con agua caliente del grifo, y se aclararon por pulverización con agua desmineralizada, igual que en el Ejemplo 1, algunas placas de vidrio de 30,5 cm por 30,5 cm por 6,4 mm de la composición calculada relacionada anteriormente.

20

Después se calentaron gradualmente estas placas desde la temperatura ambiente hasta una temperatura aproximadamente igual a 649°C, en un horno de calentamiento del vidrio, mientras se soportaban sobre rodillos, como en el Ejemplo 1.

25

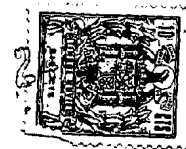
Luego se revistieron estas placas con la solución orgánica de revestimiento de estaño, que contiene óxido de dibutil-estaño, del Ejemplo 1, estando situado el orificio de pulverización de la solución de revestimiento de estaño de la misma forma especificada en el Ejemplo 1, respecto a la superficie superior de la placa de vidrio so

30



bre la que se ha de formar la película.

El revestimiento de óxido de cobalto se aplicó mediante la segunda y tercera pistolas pulverizadoras, dispuestas como en el Ejemplo 1. Sin embargo, en vez de usar la solución de revestimiento que contiene acetilacetato de cobalto, como en el Ejemplo 1, se suministró por la segunda y tercera pistolas pulverizadoras solamente una solución de acetilacetato de cobalto en benceno. Esta solución se preparó disolviendo en benceno la cantidad suficiente de acetilacetato de cobalto para producir una solución al 12% en peso de acetilacetato de cobalto en benceno. En este ejemplo, el revestimiento superior de óxido metálico consistió totalmente en óxido de cobalto. Las placas de vidrio transparentes con sub-revestimiento inferior de óxido de estaño y revestimiento superior de óxido de cobalto demuestran tener excelentes propiedades como cerramientos uniformes que reflejan la energía solar de radiación y permiten la visión por transparencia. Después de revestir, estas placas poseían una transmitancia media de luminosidad del 47% y una reflectancia media de energía solar total igual al 32%. El espesor del revestimiento delgado de óxido de estaño está comprendido entre 0,023 y 0,042 micras, y el espesor del revestimiento superior transparente de óxido de cobalto está comprendido entre 0,027 y 0,047 micras. Las placas de vidrio no revestido de idénticas composiciones poseen una transmitancia media de luminosidad del 89% y una reflectancia media de energía solar total del 8%.



### Ejemplo 3

#### Composición de vidrio

	<u>Componente</u>	<u>% en peso calculado</u>
	SiO <sub>2</sub>	68,9
5	Na <sub>2</sub> O	16,1
	CaO	7,7
	MgO	2,7
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,6
	NaCl	0,2
10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0
	K <sub>2</sub> O	0,5
	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1
	BaO	0,05
15	NiO	0,025
	CoO	0,0039

Algunas placas de vidrio, con un tinte gris claro, de la composición calculada anteriormente relacionada y de un espesor de 4,8 mm, se limpiaron con piedra pómez, se aclararon con agua caliente del grifo, y después se aclararon por pulverización de agua desmineralizada, como en el Ejemplo 1. Después, las placas así aclaradas se calentaron como en el Ejemplo 1, pero hasta una temperatura de la superficie del vidrio aproximadamente igual a 621,1 °C.

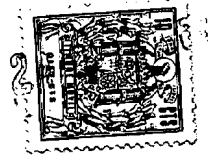
Después se revistieron las placas de vidrio así calentadas, en primer lugar con la solución de revestimiento de estaño orgánico que contiene óxido de dibutil-estaño, como en el Ejemplo 1, y después con una solución de acetilacetonato de cobalto que contenía 18,5% en peso de ace-

30 5287



tilacetato de cobalto, 62,7% en peso de benceno y 18,8%  
en peso de metanol. La disposición en el espacio de las  
tres pistolas pulverizadoras fue esencialmente la misma que  
en el Ejemplo 1, con la única excepción de que la segunda  
5 pistola pulverizadora de cobalto (la que está más lejos  
del extremo de salida del horno) se separó 25,4 cm de la  
primera pistola pulverizadora de solución de revestimien-  
to de cobalto. Las tres pistolas pulverizadoras se monta-  
ron de tal forma que tenían sus orificios de pulverización  
10 dispuestos a aproximadamente 23 cm de la superficie supe-  
rior de las placas de vidrio sobre las que se tenía que  
formar la película. El espesor del sub-revestimiento de  
película de óxido de estaño y el espesor del revestimien-  
to superior de película de óxido de cobalto fueron aproxi-  
15 madamente los mismos relacionados en el Ejemplo 2. Antes  
de recibir los revestimientos de óxido de estaño transpa-  
rente y de óxido de cobalto transparente, las placas de vi-  
drio transparente coloreado en gris claro, de la composi-  
ción anteriormente relacionada, tenían una transmitancia  
20 de luminosidad del 63%, y una reflectancia media de ener-  
gía solar total del 7%. Después de recibir los revestimien-  
tos de óxido de estaño y óxido de cobalto, estas placas de  
vidrio tenían una transmitancia media de luminosidad del  
29% y una reflectancia media de energía solar total del  
25 32%.

30 5287



Ejemplo 4

Composición de vidrio

	<u>Componente</u>	<u>% en peso calculado</u>
	SiO <sub>2</sub>	71,2
5	Na <sub>2</sub> O	13,7
	CaO	11,8
	MgO	2,3
	SO <sub>3</sub>	0,4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2
10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4
	CoO	0,008
	NiO	0,0009
	Se	0,005

15 Algunas hojas de vidrio gris neutro de la composición de vidrio absorbente del calor relacionada anteriormente, con un espesor de 6,4 mm, se limpiaron con piedra pómez, se aclararon con agua caliente del grifo, y después se aclararon con agua desmineralizada, según el Ejemplo 1. Estas hojas coloreadas en gris neutro poseen  
20 antes de ser revestidas una transmitancia de luminosidad comprendida entre 35 y 45% y una reflectancia de energía solar total del 6%.

Después, las hojas de vidrio así limpiadas y aclaradas, de 30,5 cm por 30,5 cm por 6,4 mm, se calentaron gradualmente en un horno de calentamiento hasta una  
25 temperatura de aproximadamente 607,2°C, durante un período de calentamiento de aproximadamente 3,5 min.

A continuación se revistieron las hojas de vidrio caliente con una solución de revestimiento de estaño orgánico, que fué en todos los aspectos la misma empleada en  
30

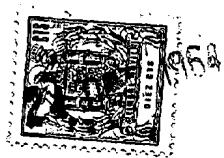
30 3287



el Ejemplo 1, salvo en que en vez de emplear óxido de dibutil-estaño como compuesto orgánico de estaño, se usó diacetato de dibutil-estaño diluido hasta una concentración del 50% con alcohol n-propílico, en la misma cantidad en peso en que se usó el óxido de dibutil-estaño en el Ejemplo 1. Inmediatamente después de la deposición de la película de óxido de estaño, se revistieron las hojas de vidrio caliente con una solución orgánica que contiene acetilacetato de cobalto, que tiene 12% en peso de acetilacetato de cobalto, 12% en peso de acetilacetato de hierro, 58,3% en peso de benceno y 17,7% en peso de metanol.

La disposición espacial de la primera pistola pulverizadora (solución de revestimiento de estaño orgánico) y la segunda y tercera pistolas pulverizadoras (soluciones de revestimiento de acetilacetato de cobalto/acetilacetato de hierro) fue la misma expuesta anteriormente en el Ejemplo 3. Por la segunda y tercera pistola pulverizadora se suministraron soluciones idénticas de acetilacetato de cobalto y hierro.

Después de la formación de la película de revestimiento de óxido de cobalto/óxido de hierro, las hojas de vidrio así revestidas se enfriaron gradualmente como en el Ejemplo 1. Después de revestir, las hojas poseían una transmitancia media de luminosidad del 21% y una reflectancia media solar total del 30%. Estas hojas uniformes tienen utilidad como cerramientos de reflexión solar y que permiten la visión por transparencia.



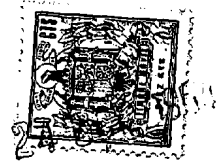
Ejemplo 5

Composición de vidrio

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
5	SiO <sub>2</sub>	71,3
	Na <sub>2</sub> O	13,3
	CaO	11,7
	MgO	2,5
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4
10	CoO	0,0038
	Se	0,008

Algunas placas de 30,5 cm por 30,5 cm por 6,4 mm de la composición calculada de vidrio expuesta se limpiaron y se sometieron antes del revestimiento a un aclarado con agua desmineralizada, según el anterior Ejemplo 1. Después se calentaron las placas limpias en un horno de calentamiento, hasta una temperatura de aproximadamente 593,3°C, antes de poner en contacto las superficies de vidrio calentado con la solución de revestimiento de diacetato de dibutil-estaño, diluída al 50%, del Ejemplo 4. La disposición espacial de las pistolas pulverizadoras de solución que contiene acetilacetato de estaño y de cobalto fue la misma expuesta anteriormente en el Ejemplo 4. Tanto la segunda como la tercera pistola pulverizadora suministraba una solución de revestimiento de acetilacetato de cobalto/acetilacetato de hierro/acetilacetato de cromo que contenía 7,22% del acetilacetato de cobalto, 7,22% del acetilacetato de hierro, 10,72% del acetilacetato de cromo, 56,14% de benceno y 18,70% de metanol, siendo todos los tantos por ciento en peso. El espe-

30 5287



5 sor del revestimiento transparente de óxido de estaño fue de aproximadamente 0,025 micras, y el espesor del revestimiento superior de óxido de cobalto/óxido de hierro/óxido de cromo fue aproximadamente de 0,047 micras.

5 Las placas así revestidas poseen una transmitancia media de luminosidad del 27% y una transmitancia media de energía solar total del 31%, en comparación con las placas no revestidas de una composición idéntica de vidrio que tienen una transmitancia de luminosidad del 50% y una  
10 transmitancia de energía solar total del 47%. Estos artículos son útiles como cerramientos uniformes de protección solar que permiten la visión por transparencia.

#### Ejemplo 6

#### 15 Composición de vidrio

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	SiO <sub>2</sub>	68,8
	Na <sub>2</sub> O	15,3
	CaO	7,0
20	MgO	2,7
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9
	CoO	0,0035
	NiO	0,024
25	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,3
	BaO	0,6
	K <sub>2</sub> O	1,1

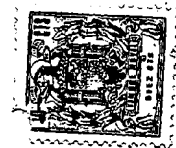
30 Algunas placas de 30,5 cm por 30,5 cm por 6,4 mm de la composición de vidrio absorbente del calor ex-



puesta anteriormente se limpiaron con piedra pómez, se aclararon con agua caliente del grifo, y se aclararon después con agua desionizada, tal como en el Ejemplo 1.

5 Las placas así limpiadas se calentaron después en un horno de calentamiento, hasta una temperatura de la superficie del vidrio para formación de película de aproximadamente 690,6°C. Después se pulverizó sobre las placas así calentadas una solución de revestimiento que contiene compuesto orgánico de estaño, la misma expuesta anteriormente en el Ejemplo 4, salvo en que en lugar del diacetato de dibutil-estaño diluido al 50% se empleó una mezcla igual en peso de 2-etilhexanoato estannoso, n-octoato estannoso e isoctoato estannoso. La concentración en peso de estas tres sales de octoato estannoso fue la misma que en el di-2-etilhexanoato de dibutil-estaño del Ejemplo 4.

15 Inmediatamente después de la formación del revestimiento delgado de óxido de estaño transparente, se pulverizó sobre el vidrio caliente una suspensión de acetilacetato de cobalto (3,56% en peso), acetilacetato de hierro (3,56% en peso) y acetilacetato de níquel (3,42% en peso), siendo el 89,46% en peso restante 17,89% de metanol y 71,57% de tolueno. Solamente 3,4% del acetilacetato de níquel es soluble en este disolvente; el resto permanece en suspensión. La disposición espacial empleada para las tres pistolas pulverizadoras fue la misma expuesta anteriormente en relación con el Ejemplo 1, suministrando la primera pistola pulverizadora la solución de revestimiento de estaño orgánico formadora de óxido de estaño, y suministrando la segunda y tercera pistolas pulve



rizadoras la suspensión de revestimiento que contiene acetilacetonato de cobalto.

5 Las placas así revestidas se dejaron enfriar gradualmente hasta la temperatura ambiente. El espesor del revestimiento de óxido de estaño transparente fue aproximadamente de 0,023 a 0,042 micras, y el espesor del revestimiento superior de óxido de cobalto/óxido de hierro/óxido de níquel fue aproximadamente de 0,027 a 0,047 micras. Los artículos producidos en este Ejemplo se pueden  
10 emplear como cerramientos uniformes reductores de la transmisión de energía solar y que permiten la visión por transparencia.

#### Ejemplo 7

15

#### Composición de vidrio

<u>Componente</u>	<u>% en peso calculado</u>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51
SiO <sub>2</sub>	71,25
CaO	11,71
20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15
MgO	2,41
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,60
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	13,37

25 Algunas placas de vidrio con tinte, de la composición calculada anterior y con un espesor de 6,4 mm, se limpiaron con piedra pómez, se aclararon con agua caliente del grifo, y después se aclararon por pulverización con agua desmineralizada, como en el Ejemplo 1. Después, las hojas de vidrio limpias y aclaradas se calentaron  
30 gradualmente en un horno de calentamiento, hasta una



temperatura aproximadamente comprendida entre 582,2 y 593,3°C.

5 A continuación, las placas de vidrio así calentadas se revistieron en primer lugar con una solución de revestimiento de estaño orgánico que contiene óxido de di-  
butil-estaño, como en el Ejemplo 1, y después con una solución de acetilacetonato de cobalto que contiene 11,8% en peso de acetilacetonato de cobalto, 11,8% en peso de acetilacetonato de hierro, 1,37% en peso de acetilacetonato de cromo, 17,43% en peso de metanol y 57,6% en peso de benceno.

15 Después de la formación de la película de revestimiento superior de óxido de cobalto/óxido de hierro/óxido de cromo, las hojas de vidrio así revestidas se enfriaron gradualmente, como en el Ejemplo 1. Estas hojas uniformes tienen utilidad como cerramientos de reflexión solar que permiten la visión por transparencia.

#### Ejemplo 8

20 Algunas placas de vidrio con tinte, de composición de vidrio y espesor idénticos a los del Ejemplo 7, se limpiaron con piedra pómez, se aclararon en agua caliente del grifo, y después se aclararon por pulverización con agua desmineralizada, como en el Ejemplo 1. Después, las placas así aclaradas se calentaron como en el  
25 Ejemplo 1, pero hasta una temperatura de la superficie del vidrio comprendida aproximadamente entre 582,2 y 593,3°C.

30 A continuación, las placas de vidrio así calentadas se revistieron, en primer lugar con la solución de



revestimiento de estaño orgánico que contiene óxido de dibutil-estaño, como en el Ejemplo 1, y después con una solución de acetilacetonato de cobalto que contiene 17,6% en peso de acetilacetonato de cobalto, 6,08% en peso de acetilacetonato de hierro, 1,37% en peso de acetilacetonato de cromo, 17,4% en peso de metanol, y 57,55% en peso de benceno.

Después de la formación de la película de revestimiento de óxido de cobalto/óxido de hierro/óxido de cromo, las hojas de vidrio así revestidas se enfriaron gradualmente, como en el Ejemplo 1. Después de ser revestidas, las hojas poseen una transmitancia media de luminosidad del 27% y una reflectancia media solar total del 34%. Estas hojas uniformes tienen utilidad como cerramientos de reflexión solar que permiten la visión por transparencia.

#### Ejemplo 9

Los artículos uniformes transparentes de los Ejemplos 1 a 8, revestidos con óxido metálico que contiene óxido de estaño/óxido de cobalto, se sometieron a ensayos de exposición a la intemperie, en situaciones geográficas sustancialmente diferentes, durante períodos de hasta y más de 12 meses, sin que hubiera indicaciones de fallos de la película o pérdida de reflectancia de energía solar.

#### Ejemplo 10

Los artículos revestidos de vidrio uniformes, revestidos con óxido de estaño/óxido de cobalto, de los Ejemplos 1 a 8 inclusive, se sometieron a ensayos de pul-



verización de sal, según la "Norma federal de método de en  
sayo" nº 151, antiguamente "Especificación federal"  
QQ-M-151a, que consistió en disponer los artículos reves-  
tidos en el interior de un recinto con control de humedad,  
5 y variar la humedad durante períodos de tiempo determina-  
dos, al tiempo que se pulveriza periódicamente sobre las  
superficies de vidrio revestidas por película una solu-  
ción acuosa de cloruro sódico que tiene un contenido del  
5% en peso de cloruro sódico. La temperatura del recinto  
10 de control se mantiene a 35°C más 1,1°C o menos 1,7°C. Se  
prepararon muestras comparables para ensayo, como en los  
Ejemplos 1 a 8 respectivamente, pero suprimiendo el sub-  
revestimiento de óxido de estaño.

Después de más de 3000 horas de ensayo, ningun-  
15 na de las muestras que tenían el sub-revestimiento de  
óxido de estaño y el revestimiento superior que contiene  
óxido de cobalto falló en el ensayo de duración frente a  
pulverización de sal, pero todos los artículos de vidrio  
revestidos con óxido de cobalto y que no tenían sub-reves-  
20 timiento de óxido de estaño fallaron dentro de las 48 ho-  
ras desde la iniciación del ensayo.

#### Ejemplo 11

Los artículos de vidrio transparente revestido  
25 de los ejemplos 1 a 8 inclusive se sometieron a un ensa-  
yo de adhesión, que consistió en colocar una cinta adhe-  
siva sobre la película de revestimiento superior que con-  
tiene óxido de cobalto, una vez enfriada, y tirar después  
rápidamente del extremo libre (que no está en contacto  
30 con la superficie de la película) de la cinta adhesiva,



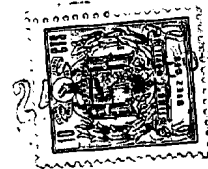
para intentar separar una parte de la película de revesti-  
miento superior de óxido metálico. La adhesión de las pe-  
lículas de revestimiento superior que contienen óxido de  
cobalto fue excelente, y en este ensayo no se pudo apre-  
5 ciar ninguna separación de la película.

#### Ejemplo 12

Los artículos de vidrio revestidos con óxido de  
estaño/óxido de cobalto de los Ejemplos 1 a 8, respectiva-  
10 mente, se estratificaron según métodos usuales, utilizan-  
do un material para capas intermedias de polivinilbutiral  
y disponiendo después las superficies de película de óxido  
metálico en contacto con el polivinilbutiral, de tal for-  
ma que las superficies de película de óxido metálico esta-  
15 ban dispuestas interiormente en el estratificado. Los ar-  
tículos estratificados fueron de estructura de tipo empa-  
redado o de vidrio de seguridad, y se pueden usar como ce-  
rramientos laminados protectores de la energía solar de  
radiación y que permiten la visión por transparencia, pa-  
20 ra automóviles, aeroplanos y otros vehículos.

#### Ejemplo 13

Los artículos transparentes de vidrio revestido  
de óxido de estaño con revestimiento superior de óxido de  
25 cobalto, de los Ejemplos 1 a 8, respectivamente, se dispu-  
sieron en forma de unidades aislantes de vidrio que te-  
nían entre ellas un espacio de aire herméticamente cerra-  
do. Las unidades aislantes de vidrio se formaron según la  
Patente U.S. nº 2.838.810, y tenían un canal metálico por  
30 toda la periferia de su filo exterior. Estas unidades ais-



lantes se prepararon situando en el interior de la unidad de aislamiento (en el lado del espacio de aire) ambas superficies revestidas de película de óxido metálico.

5 Estas unidades aislantes de vidrio transparente, con vidrios múltiples, se pueden utilizar como cerramientos protectores de la energía solar de radiación y que permiten la visión por transparencia, para que realicen todas las funciones que realizan actualmente las unidades aislantes de vidrio no revestido, con la ventaja adicional de reducir la transmitancia de energía solar a través de las mismas.

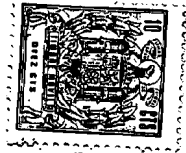
10 Aunque los ejemplos anteriores muestran la práctica de la presente invención en composiciones base de vidrio de sosa-cal-sílice, se ha de observar que los beneficios que se pueden alcanzar según la presente invención se pueden obtener con cualquier vidrio transparente, independientemente de su composición específica. Por tanto, la presente invención se puede aplicar ampliamente a todos los tipos de composiciones de vidrio transparente, ya sean coloreados o claros, y ya sean absorbentes del calor o no absorbentes del calor. Por ejemplo, la presente invención se puede emplear para formar cerramientos que permiten la visión por transparencia y que tienen propiedades muy mejoradas de protección frente a la energía solar de radiación, cuando se aplican a composiciones de vidrio de álcali/alúmina/sílice, tales como las que contienen

15 se pueden obtener con cualquier vidrio transparente, independientemente de su composición específica. Por tanto, la presente invención se puede aplicar ampliamente a todos los tipos de composiciones de vidrio transparente, ya sean coloreados o claros, y ya sean absorbentes del calor o no absorbentes del calor. Por ejemplo, la presente invención se puede emplear para formar cerramientos que permiten la visión por transparencia y que tienen propiedades muy mejoradas de protección frente a la energía solar de radiación, cuando se aplican a composiciones de vidrio de álcali/alúmina/sílice, tales como las que contienen

20 óxido de litio como componente alcalino, vidrios de álcali/óxido de circonio/sílice, y vidrios de álcali/alúmina/óxido de circonio/sílice.

25 La presente invención es específicamente bien

30

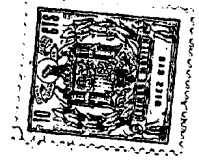


adecuada como tratamiento para composiciones de base de vidrio que contiene sosa-cal-sílice. Las composiciones representativas de base de vidrio de sosa-cal-sílice contienen generalmente de 65 a 75% en peso de  $\text{SiO}_2$ , de 10 a 18% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , de 5 a 15% en peso de  $\text{CaO}$ , de 0 a 5% en peso de  $\text{MgO}$ , de 0 a 1,0% en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , de 0 a 5% en peso de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de 0 a 2% en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ , de 0 a 1% en peso de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y de 0 a 0,5% en peso de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaO}$  y  $\text{Ni}$ ,  $\text{CoO}$  y  $\text{Se}$ .

Los artículos producidos según la presente invención se pueden usar como ventanas protectoras del calor, unidades de aislamiento, estratificadas, ventanillas traseras, ventanillas laterales y parabrisas, puertas transparentes que conservan el calor para estufas, juntas arquitectónicas, gafas de sol y, en general, cerramientos que permiten la visión por transparencia para habitaciones y compartimentos de edificios, hogares y vehículos.

Aunque la presente invención se ha descrito con gran detalle en los ejemplos anteriores, no se tiene la intención de que los ejemplos anteriores estén necesariamente limitados por las temperaturas de formación de película, soluciones de revestimiento formadoras de óxido de cobalto, compuestos orgánicos de estaño y disolventes de revestimiento específicos, y otras características de procedimiento no esenciales que se han descrito anteriormente.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 23 de Diciembre de 1963, bajo el número 332.934; 15 de abril de 1.964, bajo el número 360.031; 15 de abril de 1.964,



número 360.029 y 15 de abril de 1.964, número 360.030, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

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

15 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos de vidrio transparentes, resistentes a la humedad, de transmitancia reducida de la energía solar de radiación, caracterizadas porque los mismos comprenden una base de vidrio transparente que tiene un revestimiento transparente de óxido de estaño adherido de forma tenaz a dicho vidrio, y un revestimiento transparente de óxido de cobalto adherido a dicho óxido de estaño.

20 2.- Mejoras según el punto 1, según las cuales dicho revestimiento de óxido de cobalto contiene óxido de hierro.

25 3.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos de vidrio transparentes, resistentes a la humedad, de transmitancia reducida de la energía solar de radiación, caracterizadas porque los mismos comprenden una base de vidrio transparente que tiene un revestimiento transparente de óxido de estaño adherido de forma tenaz a dicho vidrio, y un revestimiento transparente de óxido de cobalto/

30



óxido de hierro/óxido de cromo adherido a dicho revestimiento de óxido de estaño.

5 4.- Mejoras según el punto 1, según las cuales dicha base de vidrio es un vidrio transparente de sosa-cal-sílice.

5.- Mejoras según el punto 1, según las cuales dicha base de vidrio es un vidrio coloreado de sosa-cal-sílice que contiene pequeñas cantidades de por lo menos un óxido metálico inorgánico coloreador.

10 6.- Método para preparar productos de vidrio de transmitancia reducida de la energía solar de radiación, el cual comprende calentar el vidrio hasta una temperatura de por lo menos 204,4°C, pero por debajo de la temperatura de reblandecimiento del vidrio; formar un revestimiento transparente de óxido de estaño sobre dicho vidrio calentado; y poner en contacto con acetilacetonato de cobalto la superficie de óxido de estaño de dicho vidrio ca-  
15 lentado revestido con óxido de estaño, para formar un revestimiento transparente de óxido de cobalto sobre la mis-  
20 ma.

7.- Método según el punto 6, en el que dicho vi drio es un vidrio de sosa-cal-sílice.

25 8.- Método según el punto 6, en el que dicho vi drio se calienta hasta una temperatura comprendida aproxi madamente entre 537,8 y 704,4°C.

9.- Método según el punto 6, en el que dicha ba se de vidrio se limpia y aclara con agua desmineralizada, antes de su calentamiento para recibir el revestimiento de óxido de estaño.

30 10.- Método para preparar productos de vidrio



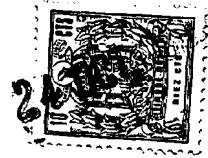
transparente de transmitancia reducida de la energía solar de radiación, el cual comprende calentar un vidrio transparente de sosa-cal-sílice hasta una temperatura de por lo menos 204,4°C, pero por debajo de la temperatura de reblandecimiento del vidrio; poner en contacto dicho vidrio calentado con un compuesto de órgano-estaño para formar un revestimiento transparente de óxido de estaño sobre el mismo; y poner en contacto con acetilacetonato de cobalto dicha superficie de óxido de estaño de dicho vidrio calentado revestido con óxido de estaño, para formar sobre la misma un revestimiento transparente de óxido de cobalto.

11.- Método según el punto 10, en el que dicho compuesto de organo-estaño es óxido de dibutil-estaño.

12.- Método para preparar productos de vidrio de transmitancia reducida de energía de radiación, que comprende calentar el vidrio hasta una temperatura por lo menos igual a 204,4°C, pero por debajo de la temperatura de reblandecimiento del vidrio; poner en contacto el vidrio calentado con un compuesto de órgano-estaño, para depositar un revestimiento transparente de óxido de estaño sobre dicho vidrio calentado; y poner en contacto una superficie de óxido de estaño de dicho vidrio calentado revestido con óxido de estaño, con una composición de revestimiento organo-metálica que contiene acetilacetonato de cobalto, para formar sobre la misma superficie un revestimiento transparente de óxido de cobalto.

13.- Método según el punto 12, en el que dicha composición de revestimiento organo-metálica que contiene acetilacetonato de cobalto contiene adicionalmente aceti-

30 5287



lacetonato de hierro, lo que por tanto tiene como resultado que se forme un revestimiento de óxido metálico que contiene óxido de cobalto y que contiene óxido de hierro.

5 14.- Método según el punto 12, en el que dicha composición de revestimiento organo-metálica contiene adicionalmente los acetilacetatos de hierro y cromo, lo que por tanto tiene como resultado que se forme un revestimiento de óxido de cobalto/óxido de hierro/óxido de cromo.

10 15.- Método según el punto 14, en el que dicho vidrio es un vidrio de sosa-cal-sílice.

15 16.- Método para preparar productos de vidrio de transmitancia reducida de la energía solar de radiación, el cual comprende calentar el vidrio hasta una temperatura por lo menos igual a 204,4°C, pero por debajo de la temperatura de reblandecimiento del vidrio; formar un revestimiento transparente de óxido de estaño sobre dicho vidrio calentado; y poner en contacto la superficie de óxido de estaño de dicho vidrio calentado revestido con óxido de  
20 estaño, con acetilacetato de cobalto disuelto en una mezcla disolvente compuesta por un alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y un disolvente aromático apolar seleccionado del grupo que consta de benceno, tolueno, xileno y combinaciones de los mismos, para formar un revestimiento transparente de óxido de cobalto sobre la misma superficie.  
25

30 17.- Método según el punto 16, en el que la mezcla disolvente está compuesta por de 5 a 75% en volumen del alcohol y de 95 a 25% en volumen del disolvente aromático apolar.



18.- Método según el punto 16, en el que dicho vidrio es un vidrio de sosa-cal-sílice.

19.- Método según el punto 16, en el que dicho vidrio se calienta hasta una temperatura comprendida aproximadamente entre 537,8 y 704,4°C.

20.- Método según el punto 16, en el que dicha base de vidrio se limpia y aclara con agua desmineralizada, antes de calentarla para recibir el revestimiento de óxido de estaño.

21.- Método para preparar productos de vidrio transparentes de transmitancia reducida de la energía solar de radiación, el cual comprende calentar un vidrio transparente de sosa-cal-sílice hasta una temperatura por lo menos igual a 204,4°C, pero por debajo de la temperatura de reblandecimiento del vidrio; poner en contacto dicho vidrio calentado con un compuesto de organo-estaño, para formar sobre el mismo un revestimiento transparente de óxido de estaño; y poner en contacto dicha superficie de óxido de estaño de dicho vidrio calentado revestido con óxido de estaño con acetilacetonato de cobalto disuelto en una mezcla disolvente compuesta por un alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y un disolvente aromático apolar seleccionado del grupo que consta de benceno, tolueno, xileno y combinaciones de los mismos, para formar un revestimiento transparente de óxido de cobalto sobre la misma superficie.

22.- Método según el punto 21, en el que la mezcla disolvente está compuesta por de 5 a 75% en volumen del alcohol y de 95 a 25% en volumen del disolvente aromático apolar.



23.- Método según el punto 21, en el que dicho compuesto de organo-estaño es óxido de dibutil-estaño.

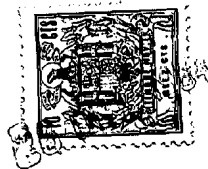
24.- Método para preparar productos de vidrio de transmitancia reducida de la energía de radiación, el cual comprende calentar vidrio hasta una temperatura por lo menos igual a 204,4°C, pero por debajo de la temperatura de reblandecimiento del vidrio; poner en contacto el vidrio calentado con un compuesto de organo-estaño, para depositar un revestimiento transparente de óxido de estaño sobre dicho vidrio calentado; y poner en contacto una superficie de óxido de estaño de dicho vidrio calentado revestido con óxido de estaño con una composición de revestimiento organo-metálica que contiene acetilacetato de cobalto disuelto en una mezcla disolvente compuesta de un alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y un disolvente aromático apolar seleccionado del grupo que consta de benceno, tolueno, xileno y combinaciones de los mismos, para formar un revestimiento transparente de óxido de cobalto sobre la misma superficie.

25.- Método según el punto 24, en el que la mezcla disolvente está compuesta por de 5 a 75% en volumen del alcohol y de 95 a 25% en volumen del disolvente aromático apolar.

26.- Método según el punto 24, en el que dicha composición organo-metálica de revestimiento que contiene acetilacetato de cobalto contiene adicionalmente acetilacetato de hierro, lo que por tanto tiene como resultado la formación de un revestimiento de óxido metálico que contiene óxido de cobalto y que contiene óxido de hierro.



- 27.- Método según el punto 24, en el que dicha composición organo-metálica de revestimiento contiene adicionalmente los acetilacetonatos de hierro y cromo, lo que por tanto tiene como resultado la formación de un revestimiento de óxido de cobalto/óxido de hierro/óxido de cromo.
- 28.- Método según el punto 27, en el que dicho vidrio es un vidrio de sosa-cal-sílice.
- 29.- Mejoras introducidas en la preparación de soluciones formadoras de película, caracterizadas porque las mismas comprenden un acetilacetonato metálico disuelto en una mezcla disolvente compuesta por un alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y un disolvente aromático apolar seleccionado del grupo que consta de benceno, tolueno, xileno y combinaciones de los mismos.
- 30.- Mejoras según el punto 29, según las cuales la mezcla disolvente está compuesta por de 5 a 75% en volumen del alcohol y de 95 a 25% en volumen del disolvente aromático apolar.
- 31.- Mejoras según el punto 29, según las cuales el metal es cobalto.
- 32.- Mejoras según el punto 29, según las cuales el metal es hierro.
- 33.- Mejoras según el punto 29, según las cuales el metal es cromo.
- 34.- Mejoras según el punto 29, según las cuales el metal es vanadio.
- 35.- Mejoras según el punto 29, según las cuales el metal es níquel.
- 36.- Método para formar una película de óxido



metálico sobre una base, el cual comprende calentar la base hasta una temperatura de formación de película, y poner en contacto la base con la solución formadora de película según el punto 29.

5

37.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos de vidrio transparentes resistentes a la humedad.

10

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P.A.

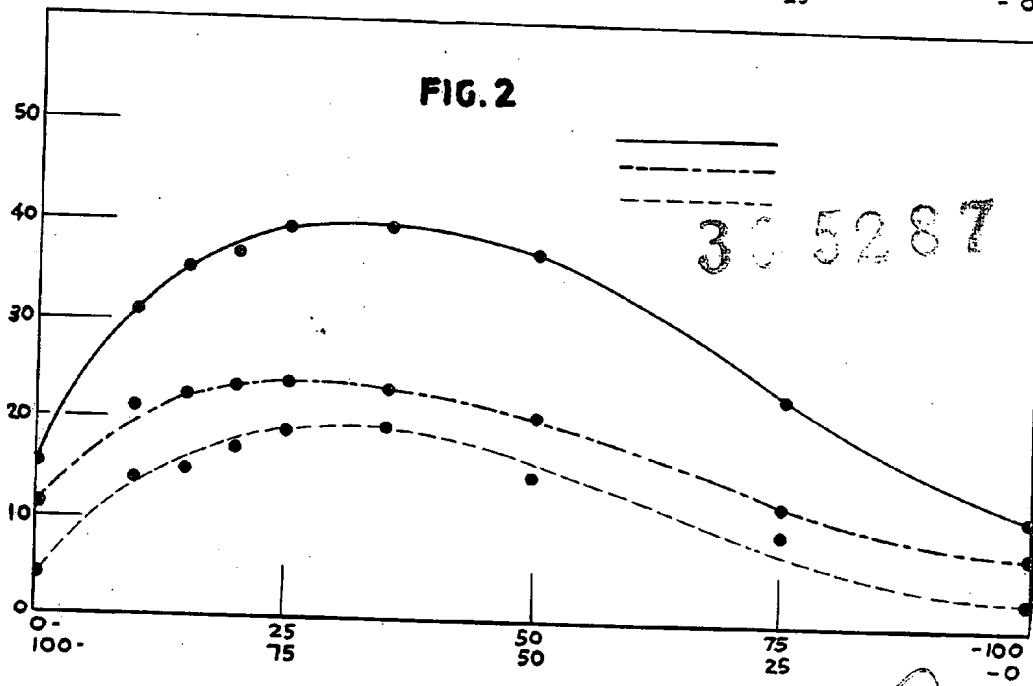
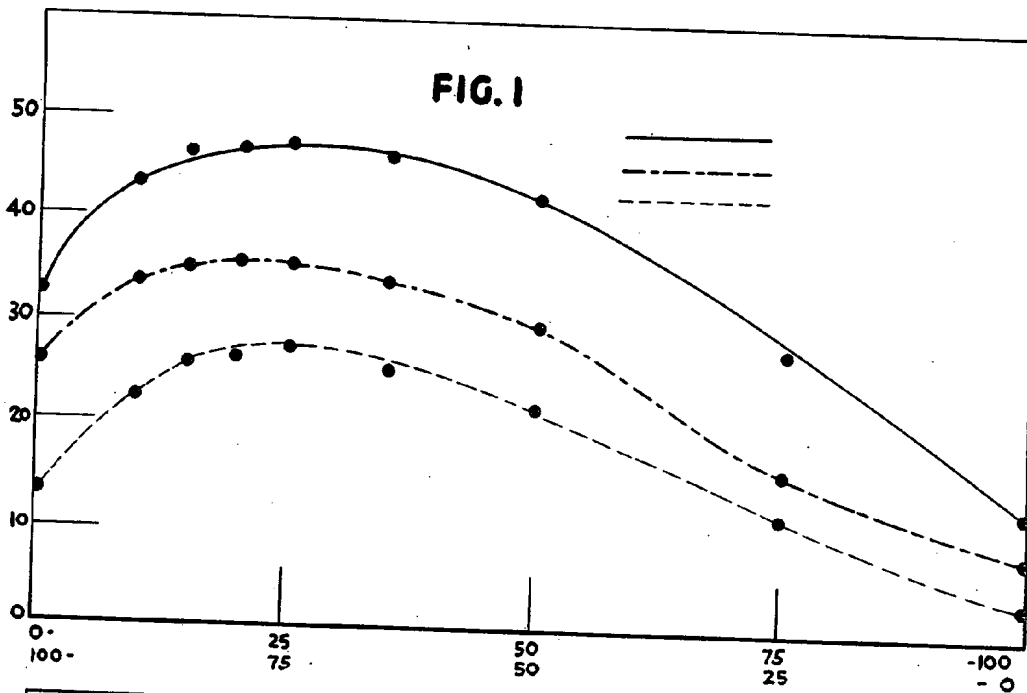
26 OCT. 1964

Alberto de Eizaso  
Por Poder

3 5287

*Handwritten initials or signature*

100-9



Alfredo de S. ...  
For P...