

317469



317469

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE VEREINIGTE GLASWERKE, ZWEIGNIEDERLIASSUNG DER COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD ALEMANA, RESIDENTE EN Oppenhoffallee 143 - AACHEN (Alemania)

s o b r e

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE VIDRIO COMPUESTO DE TRANSPARENCIA VARIABLE".

=====

La invención concierne a un procedimiento para la fabricación de un vidrio de transparencia variable compuesto por dos hojas de vidrio entre las que se dispone una capa intermedia que se opacifica de manera reversible en función de la temperatura y/o de la intensidad luminosa. Tales vidrios constituyen una pantalla automática contra los rayos solares, porque su transparencia se ajusta automáticamente en función de la intensidad de la luz solar.

Numerosas substancias conocidas presentan tales propie-

317469



dades. Las más apropiadas, sin embargo, son aquellas para las que el efecto de variación de transparencia reside en el hecho de que las substancias, al sobrepasar cierta temperatura, se disocian reversiblemente en varias fases que presentan un índice de refracción diferente. Tienen éstas propiedades, por ejemplo, una serie de altos polimeros hidratados, que, a cierta temperatura, se transforman de modo reversible del estado gel al estado sol e inversamente. Así, entre otros, el eter metilpolivinílico, la metilcelulosa, el eter poliglicólico, las resinas acetalpolivinílicas, por ejemplo, los alcoholes polivinílicos parcialmente condensados en acetales sobre el adehido acético, así como los poliacrilatos de metilo, siempre hidratados. Los soportes polimerizados poseen una capacidad de absorción de agua limitada que disminuye cuando la temperatura aumenta hasta que, cuando la temperatura de equilibrio es sobrepasada, hay una separación durante la cual el excedente de agua se dispersa en finas gotitas microscópicas en el soporte. La capa intermedia inicialmente homogénea toma así un caracter heterogéneo, de suerte que parece blanca, con un blanco tanto más intenso cuanto las diferencias entre los índices de refracción de cada fase son mayores, la disociación más importante y la mezcla de las diferentes fases más fina.

En el procedimiento actualmente utilizado en la práctica para la fabricación de tales vidrios reversibles, se emplea como capa intermedia una mezcla de alcohol polivinílico parcialmente acetalizada y agua, a la que se añade cierta cantidad de cloruro de calcio. Pero como la proporción de agua tiene una gran influencia sobre la temperatura de transición, es indispensable regular muy exactamente el porcentaje de agua de

317469



la mezcla. Se ha comprobado que no es posible obtener un punto de transición exactamente reproducible más que cuando la capa intermedia aplicada sobre una hoja de vidrio es sometida a un proceso de climatización rigurosamente controlado. En la práctica, se opera, pues, de la manera siguiente: se disuelve el acetal polivinílico en un excedente de agua y alcohol y se obtiene así una masa viscosa que se vierte sobre la hoja de vidrio. La capa así obtenida es entonces cuidadosamente secada. Naturalmente, la operación de secado no puede efectuarse sino a temperaturas relativamente bajas (40° aproximadamente) para evitar tanto la formación de una piel sobre la capa así aplicada, lo que haría más difícil el secado ulterior, como la formación de bolas en la masa; el proceso de secado es, pues, relativamente largo, unas doce horas.

Terminado el secado, la hoja provista de dicha capa es colocada en una pieza climatizada donde, a una temperatura de 20°, la humedad relativa del aire es regulada entre el 80 y el 90% según la composición de la resina, el porcentaje de cloruro de calcio y el punto de transición deseado. La hoja de vidrio debe, en principio, permanecer de 24 a 48 horas en la pieza climatizada; no obstante, en la mayoría de los casos, se ha comprobado que la duración de la climatización sobrepasa estos valores y puede alcanzar 72 horas.

La hoja de vidrio así climatizada es entonces, por empleo de un plastificante, recubierta, de modo conocido, con una segunda hoja de vidrio y el conjunto así obtenido es finalmente cerrado herméticamente sobre sus bordes para evitar toda difusión de vapor de agua.

El procedimiento de fabricación conocido presenta, sin embargo, numerosos inconvenientes. En efecto, por ejemplo, la

317469



resina acetal-polivinílica, en la composición prevista a este efecto, no ha podido encontrar hasta ahora otros campos de aplicación; por éste hecho no es fabricada sino en pequeña cantidad y ésto según un procedimiento difícil, lo que hace al propio producto relativamente costoso. Por lo demás, el hecho de que la masa deba ser cuidadosamente secada y climatizada entraña gastos de instalación, así como un gasto de energía muy importante y gastos de personal no despreciables.

Una nueva dificultad reside en hacer estancos los bordes que no deben permitir ninguna difusión de vapor de agua. Si no es tal el caso, el porcentaje de agua de la capa intermedia varía en función del porcentaje de agua de la atmósfera reinante sobre los bordes, modificando así el punto de transición de estas zonas. Ciertamente, existen procedimientos para hacer estancos los bordes que responden a las condiciones requeridas, pero igualmente aquí, las operaciones deben ser efectuadas con el mayor cuidado.

Otro inconveniente, éste todavía más grave, del vidrio fotocromo actualmente utilizado es el siguiente: cierto tiempo después de la fabricación de la hoja, puede ocurrir que se formen en la capa de resina bolas de gas cuyo número e importancia aumenta con el tiempo; puede producirse igualmente que en la capa de resina se forme una fase cristalina que se manifiesta bajo forma de una multitud de cristales extremadamente pequeños que dan a la hoja una apariencia opal. Por lo que concierne a la formación de bolas, las investigaciones efectuadas permiten afirmar que se trata de bolas de aire, formadas por el desprendimiento progresivo del aire disuelto en la masa a colar y en el plastificante que se desprende de la solución después de cierto tiempo. Se ha encontrado un medio de evitar la

317469



5 formación de bolas mediante un desprendimiento de gases extremadamente meticoloso de la masa a colar y del plastificante utilizando incluso, si es posible, un tratamiento ultrasónico; sin embargo, la experiencia demuestra que no es posible hacerse dueño del porcentaje de aire disuelto y que, en la práctica, la formación de bolas se produce pese a un desprendimiento efectuado con el mayor cuidado, en un plazo que alcanza frecuentemente un año.

10 En tanto que el problema de la formación de bolas parece al menos en parte resuelto, no ocurre lo mismo con la cristalización, problema que permanece todavía sin solución a pesar de los esfuerzos realizados en éste terreno.

15 El objeto de la presente invención consiste en un procedimiento que, evitando los inconvenientes del procedimiento conocido, permite la fabricación de un vidrio compuesto de transparencia variable, que no presenta ninguno de los defectos precitados y cuya fabricación más simple conduce a una reducción del precio de venta del producto terminado. La sustancia utilizada para la capa intermedia es de fácil fabricación y el tratamiento de la masa hasta la terminación de la hoja de vidrio se efectúa con un mínimo de gastos mecánicos y de trabajo. Por lo demás el problema de la estanqueidad de los bordes es mucho menos grave que en el procedimiento conocido.

25 Conforme a la invención, se utiliza como sustancia de transparencia variable una polivinílicaprolactama en solución en el agua.

30 La polivinílicaprolactama se encuentra en el comercio, bajo el nombre de "Reservol C" bajo forma de solución al 37% en agua con una pequeña adición de metanol y es utilizada particularmente para el tratamiento de pieles. Se ha comprobado que

317469



el "Reservol C" responde perfectamente a las necesidades del problema objeto de la invención. La zona de temperatura a la que el producto pasa del estado claro - transparente al estado opaco y que será designada con el nombre de "temperatura de transición" se sitúa entre los 38 y 40°C. Naturalmente ésta temperatura es demasiado elevada para una transición automática provocada por la radiación solar y la zona de transición debe ser desplazada hacia temperaturas inferiores, de 20 a 25°C aproximadamente.

10 Para las resinas acetal-polivinílicas lo mismo que para otros polimeros, es conocido desplazar amplisimamente el punto de transición hacia arriba o hacia abajo con ayuda de aditivos. Los aditivos más conocidos son alcoholes monovalentes tales como el alcohol metílico, el alcohol etílico, el alcohol polivinílico ó cetonas tales como la acetona. Es igualmente conocido utilizar a éste efecto sales hidratadas tales como el cloruro de calcio, cloruro de cobalto, etc. Los ensayos, sin embargo, han demostrado que los aditivos conocidos no convienen para bajar el punto de transición cuando se utiliza la caprolactama, debido a que (como en el caso del cloruro de calcio) la viscosidad aumenta hasta el punto de hacer la masa demasiado consistente para ser vertida fácilmente, o a que además se observa un obscurecimiento de la resina u otras incompatibilidades.

25 Un desarrollo de la invención consiste en utilizar como adición al "Reservol C" glicolato de butilo para bajar el punto de transición. El ester en sí no es soluble en agua; es sin embargo sorprendente comprobar que lo es en el "Reservol C". Contra toda lógica, las soluciones de "Reservol" con glicolato de butilo permanecen límpidas. Si se añade además gli-

3P

317469



colato de butilo la temperatura de transición decrece de modo lineal y, para una adición del 8%, es de aproximadamente 25°C, valor que, en la práctica, se muestra muy utilizable.

5 Antes de verterla, se puede igualmente proceder al desprendimiento de gases de la masa a colar. Se ha podido comprobar que se desprende de los gases muy rápidamente y observar que no había formación ulterior de bolas.

10 Después de desprender los gases de la solución a colar, ésta última es entonces esparcida al espesor deseado sobre una de las dos hojas de vidrio en posición horizontal según uno de los procedimientos conocidos. Las bolas de aire que eventualmente penetran entonces en la masa desaparecen rápidamente sin que haga falta hacer nada.

15 Como la masa esparcida no contiene más que el 37% de residuo seco y la viscosidad es, pues, bastante débil, el tratamiento ulterior de la hoja revestida es bastante difícil. Está, pues, indicado secar la masa hasta que su porcentaje de substancia seca alcance alrededor del 50 al 60%, siendo el 55% el valor ideal. Como el punto de transición varia con el
20 porcentaje de substancia seca, éste debe ser mantenido en un valor sensiblemente constante; sin embargo, se ha comprobado que si el secado de la capa se efectúa a una temperatura de unos 23°C, es decir exactamente por bajo de la temperatura de transición, el tiempo de secado de 2,5 horas previsto para una
25 película húmeda de 0,8 mm. de espesor puede no ser respetado en unos \pm 20 minutos, sin que el punto de transición sufra una modificación superior a \pm 0,5°C. Esto significa que puede ser igualmente obtenida una precisión suficiente del tiempo de transición, para un tiempo de secado corto, en condiciones industriales.
30

317469



El ensamblaje de la hoja de vidrio inferior revestida con la hoja superior, se efectúa, después del secado de la capa, por medio de un aglutinante apropiado que se esparce sobre la hoja superior. No es aquí posible esparcir éste líquido sobre la capa, como ocurre en el procedimiento conocido, porque la capa de "Reservol" no es consistente y sería arrastrada por cualquier líquido que se echase sobre ella. Como aglutinante se elegirá preferentemente una mezcla de glicerina y agua en la proporción de 1:1. En tanto que para los vidrios de pequeñas dimensiones el ensamblaje puede efectuarse sin precisión, no ocurre lo mismo con los vidrios de grandes dimensiones cuyo ensamblaje se hace obligatoriamente por presión.

Terminado el ensamblaje, los vidrios pueden recibir su estanqueidad sobre los bordes después de cierto tiempo de secado, una hora aproximadamente si se les maneja con precaución. Esta operación puede efectuarse según uno de los procedimientos conocidos.

Medidas de transmisión en la zona visible del espectro han demostrado que, para una capa intermedia del mismo espesor, el vidrio obtenido según el procedimiento conforme a la invención posee solamente el 80% de la transparencia del vidrio fotocromo conocido. El efecto de aislamiento luminoso y térmico que se puede esperar de los vidrios fotocromos es, pues, mucho más marcado para el vidrio fabricado según la invención, lo que le confiere otra superioridad en éste campo.

El procedimiento según la invención conduce, desde el punto de vista técnico, a un producto que responde a todas las exigencias. En el procedimiento de fabricación precitado, se puede no obstante observar que, en el caso en que el calentamiento del vidrio y por consiguiente la transición no se efectúa

317469



túen de manera absolutamente regular, sino más acentuada en ciertos puntos, se forma en los límites entre las zonas opacas y claras contornos que conducen a irregularidades en la opacidad de la hoja de vidrio, y ésto sobre todo cuando la temperatura se sitúa exactamente por encima del punto de transición y la opacidad no progresa sino lentamente. Estas irregularidades no se observan si se utiliza vidrio impreso, porque se confunden en la estructura particular del vidrio. Desaparecen sin embargo cuando la capa de vidrio está de nuevo clara.

Un nuevo tipo de irregularidad en la capa puede ser observado cuando se mantienen las hojas cierto tiempo, varias horas por ejemplo, a temperaturas elevadas, por ejemplo 65°C. Este tipo de irregularidad se manifiesta en el sentido de que, además de la opacidad normal, se forma un punteado de granulación fina. Este fenómeno no obstante no se presenta a temperaturas que van de 30 a 35°C; puede eventualmente persistir varias horas a temperaturas situadas exactamente por encima del punto de transición para desaparecer completamente si se enfría la hoja más fuertemente.

Toda formación de irregularidades en la transparencia puede ser evitada si la capa intermedia es secada hasta el punto de adquirir un porcentaje de substancia seca más elevado lo que, automáticamente, eleva el punto de transición. Por el momento, sin embargo, se tropieza con ciertas dificultades cuando, para un porcentaje elevado de substancia seca de la capa intermedia, se trata de regular el punto de transición al valor deseado de unos 25°C.

Conforme a una tercera característica de la invención, toda formación de irregularidades en la transparencia puede



317469

ser evitada por adición de coloides inhibidores en la masa a colar. Se ha comprobado que una adición del 1 al 2% de alcohol polivinílico basta para evitar toda formación de irregularidades en la transparencia; tal adición no obstante ejerce una influencia sobre el punto de transición y presenta además el inconveniente de conferir al producto terminado una opacidad demasiado fuerte tan pronto como se añade a la masa a colar la menor cantidad de glicolato de butilo. A fin de evitar éste inconveniente, se ha probado renunciar a la adición del éster en cuestión y rebajar el punto de transición adicionando, en dosis más fuerte, alcohol polivinílico. Se ha comprobado que una adición de alcohol polivinílico bastante para bajar el punto de transición al valor deseado de 25°C, presenta, también, ciertos inconvenientes. Por el contrario, han sido obtenidos resultados notables utilizando como coloide protector un ácido acrílico polimerizado o una sal de amonio de un ácido acrílico polimerizado y en particular el producto conocido con el nombre de "Collacral P". El "Collacral P" posee una buena compatibilidad con la masa a colar y permite evitar toda formación de irregularidades en la transparencia, sin por ello ejercer una influencia notable en el punto de transición de la capa cargada con glicolato de butilo. Además, la capa intermedia permanece perfectamente clara. Se ha comprobado que una adición del 10% de una solución al 15% de "Collacral P" conduce a una estabilización suficiente.

La experiencia ha demostrado que la estanqueidad de los bordes de la hoja obtenida según la invención puede obtenerse más fácilmente y con muchas menos precauciones que la del vidrio fotocromo conocido. Toda modificación de menor importancia, tal como puede tan fácilmente producirse por difusión

317469



hacia el interior o exterior debida a una estanqueidad defec-
tuosa, no ejerce sino una débil influencia sobre el punto de
transición de la capa intermedia. En la práctica, esta propie-
dad representa un progreso no despreciable.

5

N O T A

En resumen: la presente solicitud recaerá sobre las rei-
vindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento de fabricación de vidrio compuesto,
de transparencia variable, caracterizado porque consiste en
realizar una capa intermedia de transparencia variable cons-
tituída por una caprolactama polivinílica en solución acuosa,
que a cierta temperatura, pasan de modo reversible del estado
sol al estado gel.

15

2ª.- Procedimiento de fabricación de vidrio compuesto,
de transparencia variable, según la reivindicación 1ª, carac-
terizado porque consiste en añadir a dicha caprolactama poli-
vinílica, glicolato de butilo, rebajando el punto de transi-
ción de que se ha hecho mérito.

20

3ª.- Procedimiento de fabricación de vidrio compuesto,
de transparencia variable, según la reivindicación 1ª, carac-
terizado porque consiste igualmente en añadir a la mencionada
caprolactama polivinílica, alcohol polivinílico, rebajando el
mencionado punto de transición.

25

4ª.- Procedimiento de fabricación de vidrio compuesto,
de transparencia variable, según la reivindicación 3ª, carac-
terizado porque consiste también en la adición de un ácido
acrílico polimerizado, eventualmente de una sal de amonio de
un ácido acrílico polimerizado, que constituyen coloides, pro-
tectores.

30

5ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE VIDRIO COMPUESTO,

317469



DE TRANSPARENCIA VARIABLE".

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

Madrid, 14 SEP. 1965

Francisco Javier Plaza
F. P.

Handwritten signature of Francisco Javier Plaza.