

28 JUL



MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE

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

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE VIDRIOS OPALES DE FOSFATOS"

28



La presente invención, en la que ha colaborado D. Robert KEUL, se refiere a un procedimiento de fabricación de vidrios de fosfatos convenientes para las fabricaciones industriales de artículos de vidrio opal, templado.

5 El problema planteado a la Solicitante es difícil de resolver, porque a priori existe una contradicción entre las dos propiedades buscadas, a saber: por un lado una opalización del vidrio suficientemente desarrollada en particular en el caso de las fabricaciones modernas con cadencia rápida y por  
10 otro, un estado de temple intenso. En efecto, para obtener tal temple, es necesario que el vidrio sea homogéneo a fin de poder soportar la contracción de extensión elevadas que reinan después del temple en las capas profundas del vidrio, en tanto que la opacidad implica por su naturaleza misma la existencia de cierta  
15 heterogenidad.

La elección de una composición para vidrio opal susceptible de ser templado es guiada esencialmente por la necesidad de mantener el grado de heterogenidad en un valor tan débil como sea posible, lo que supone que la fase sólida que confiere la  
20 opacidad se desarrolle bajo una forma muy finamente dispersa y no bajo una forma grosera tal como la que corresponde a una cristalización ya avanzada.

En los trabajos de la Solicitante resulta que esta condición de la formación de una fase opalizante muy finamente dispersa  
25 se cumple cuando la separación de fase no comienza sino a una temperatura suficientemente baja en el curso del enfriamiento que sufre el vidrio durante su formación, para que la viscosidad del medio vítreo sea entonces suficientemente elevada para bloquear el crecimiento de "gérmenes" cristalinos y sobre todo la unión de éstos:  
30 en agregados de dimensiones notables. En la práctica, es preciso

28 JUL



que la temperatura de separación de la fase opalizante sea netamente inferior a la temperatura denominada de trabajo del vidrio, es decir aquella a la que el vidrio se encuentra exactamente ante la formación. Si, por el contrario, la separación de la fase opalizante tiene lugar a partir de esta temperatura de trabajo, se corre el riesgo de ver aparecer una fase grosera no solamente porque la viscosidad es demasiado débil sino también porque en ciertos casos el vidrio permanece largo tiempo a esta temperatura.

Prácticamente, en los vidrios puestos a punto por la Solicitante según el procedimiento de la invención, la opalización se desarrolla inmediatamente después de la formación mientras que los artículos se enfrían en los moldes, lo que corresponde a temperaturas del orden de 900° a 600° aproximadamente y a una viscosidad igual o superior a 100.000 poises. Se comprueba que en este caso las separaciones de las fases prematuras, peligrosas para el temple futuro, son evitadas y además el lapso de tiempo durante el que la opalización se desarrolla es suficientemente largo para que ésta alcance la intensidad deseada desde el punto de vista industrial y comercial.

La presente invención fija la naturaleza y las proporciones de los principales constituyentes de un vidrio opal que responde a las condiciones antes citadas es decir susceptible de adquirir por temple una buena resistencia a los choques térmicos y mecánicos y cuyo campo de opalización se sitúa en la zona de temperaturas relativamente baja del orden de 900 a 600°C antes citada.

Por constituyentes del vidrio se entienden aquí tanto aquellos que contribuyen a formar la matriz vítrea y cuya presencia influye en buena parte sobre las características habituales del vidrio tales como: viscosidad, coeficiente de dilatación, resistencia química, etc... como aquellos cuyo papel esencial es formar la fase



opalizante.

En la presente invención, se utilizan los fosfatos como agentes de opalización. La elaboración de vidrio que contenga  $P_2O_5$  no plantea en efecto los problemas de polución atmosférica que se plantean por el contrario en el caso de vidrios opales a base de fluor.

Es sabido que en estos vidrios de fosfatos que se opalizan, los compuestos que provocan la opalización son esencialmente los fosfatos simples o mixtos de metales alcalino térreos, pudiendo los metales alcalinos sin embargo participar también en la constitución de fosfatos mixtos. La elección de estos diferentes elementos metálicos reviste una gran importancia, porque la separación de fase de estos fosfatos en el seno de la matriz vítrea del vidrio que provoca la opalización es un fenómeno análogo a la precipitación de una sal en una solución y también la temperatura a la que se produce esta separación, en el curso del enfriamiento del vidrio, depende de la naturaleza de los fosfatos y de la de la fase "disolvente" que constituye la matriz vítrea así como de sus proporciones relativas. Esta temperatura depende en particular del porcentaje de vidrio de metal alcalino térreo que precipitará bajo forma de fosfato, sin que se pueda por lo tanto despreciar el papel de ciertos elementos del medio vítreo en la formación del fosfato opalizante. En las composiciones de vidrio según la presente invención, el metal alcalino térreo está constituido esencialmente por calcio. La Solicitante ha comprobado en efecto que asociado a una matriz vítrea de composición apropiada que encierre  $P_2O_5$ , una proporción muy débil de cal permite sin embargo obtener un vidrio francamente opal, económicamente, y cuya opalización no se produce antes del traslado del vidrio al molde, de suerte que se obtiene un vidrio muy homogéneo susceptible de ser elaborado y trabajado

28 JUN 1966



en las condiciones clásicas y en particular ser templado energicamente.

Un medio práctico para apreciar el grado de finura de la fase opalizante consiste en examinar el aspecto del corte de los artículos fabricados después de una fractura. Con los vidrios que responden a las composiciones según la invención, este aspecto es el de un material perfectamente vitrificado cuando el trabajo ha sido efectuado en las condiciones normales. Por el contrario, el aspecto granuloso, revelador de un grado de cristalización o de aglomeración mucho más pronunciado e incompatible con el temple es radicalmente evitado, incluso en condiciones desfavorables, por ejemplo en el caso de una larga permanencia del vidrio a las temperaturas de trabajo menos elevadas (por ejemplo en la fabricación de artículos pesados). En estos casos desfavorables, se observa como mucho un aspecto mate del corte que corresponde, como demuestra la experiencia, a una estructura ciertamente un poco menos homogénea, pero que se presta sin embargo todavía, de modo satisfactorio, a la operación de temple.

Los principales constituyentes que entran en las composiciones de los vidrios opales según la invención y las proporciones en las que deben estar presentes, son respectivamente las siguientes:

- SiO<sub>2</sub> de 60 a 68 % en peso
- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> " 5 a 12 % "
- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> " 3 a 5,5% "
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> " 4 a 8 % "
- CaO " 1 a 2 % "
- M<sub>2</sub>O " 9 a 13,5% "

siendo M<sub>2</sub>O un óxido alcalino, principalmente Na<sub>2</sub>O, eventualmente asociado al K<sub>2</sub>O ó Li<sub>2</sub>O, estando comprendida la proporción ponderal

$\frac{M_2O}{P_2O_5}$  entre 2 y 3 y



la proporción ponderal  $\frac{M_2O}{CaO}$  entre 6 y 11.

5 El remplazo parcial en  $M_2O$  del óxido de sodio por óxidos de otros metales alcalinos tales como litio o potasio es interesante, por ejemplo en el caso en que se disponga de materias primas económicas que contengan estos óxidos.

10 No queda excluido añadir en las composiciones según la invención antes definidas óxidos de metales del segundo grupo de la clasificación periódica de Mendeleeff, además del calcio, tales como, por ejemplo: bario, magnesio y zinc siempre que sus proporciones no excedan del 1,5% en peso de la composición global. En porcentajes tan débiles, estos óxidos no intervienen practicamente en el fenómeno de opalización, pero pueden obrar favorablemente desde diferentes puntos de vista, como por ejemplo el óxido de bario, que puede ser interesante por su papel antidesvitrificante.

15 Los límites de porcentajes en los constituyentes esenciales de los vidrios opales según la invención dados más arriba son impuestos de modo imperativo por las siguientes razones:

20 Por lo que se refiere al contenido en  $CaO$ , dada su influencia particularmente sensible sobre la temperatura de separación de la fase opalizante en el caso del tipo de matriz vítrea considerado, hay que fijar un porcentaje débil y ello en un intervalo muy estrecho:

25 El límite superior de este intervalo no debe sobrepasarse, para que la separación de la fase opalizante se efectúe a una temperatura suficientemente baja (comprendida entre 900 y 600°C) es decir en un estado de dispersión suficientemente fino para permitir el ulterior temple

Por lo demás, no se debe descender por bajo del límite inferior de este intervalo de contenido de cal para estar seguro de una intensidad suficiente de opalización.

30 Los límites concernientes al porcentaje de  $P_2O_5$  son

29 JUL



fijados por razones análogas, pero de modo menos rigido.

El límite superior fijado para el contenido de óxidos alcalinos no debe ser sobrepasado en razón del papel de "disolvente" o anti-opalizante de estos óxidos. Este papel obliga igualmente a proporcionar el contenido de óxidos alcalinos al de los agentes opalizantes, lo que conduce a adoptar los límites fijos antes citados para las proporciones:

$$\frac{M_2O}{P_2O_5} \quad y \quad \frac{M_2O}{CaO}$$

El límite inferior fijado para los óxidos alcalinos así como el límite superior elegido para el B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permiten conservar al vidrio un coeficiente de dilatación de al menos 55 x 10<sup>-7</sup> que es necesario para alcanzar, en las condiciones usuales, el temple energético buscado.

Los límites superior e inferior indicados respectivamente para los porcentajes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son elegidos para permitir una elaboración del vidrio a temperaturas que no son demasiado elevadas. En cuanto al límite superior fijado para la sílice, es elegido sobre todo para asegurar una vitrificación completa a las temperaturas usuales de elaboración de los vidrios industriales.

Es particularmente importante asegurar una vitrificación completa y disminuir por consiguiente los peligros de desvitrificación en los vidrios opales destinados al temple, porque un principio de devitrificación podría entrañar la presencia en el vidrio de nódulos, de cristobalita en particular. Se obtendría, pues, a final de cuentas un vidrio poco homogéneo y que se prestaría mal al temple. Igualmente con el fin de disminuir estos peligros de desvitrificación se elige el límite inferior fijado para la alúmina.

Por la misma razón, es ventajoso mantener siempre el vidrio a una temperatura elevada antes que sea echado en el molde. Se debe además velar, de modo general, como con todos los vidrios opales,

28



por elaborar un vidrio tan homogéneo como sea posible, lo que prohíbe en particular introducir en la mezcla vitrificable según la invención sulfatos que perturbarían la fusión a consecuencia de su pequeñísima solubilidad en los vidrios de la composición indicada.

5

Como queda dicho, existen relaciones de dependencia entre los porcentajes de ciertos constituyentes principales de los vidrios según la invención por el hecho que algunos son opalizantes y otros anti-opalizantes. En efecto los porcentajes de  $P_2O_5$  y  $CaO$  están relacionados como se ha dicho con los de  $Na_2O$  u otros alcalinos por las relaciones:

10

$$\frac{M_2O}{P_2O_5} \text{ comprendido entre 2 y 3}$$

$$\frac{M_2O}{CaO} \text{ comprendido entre 6 y 11}$$

Pero además, la Solicitante ha comprobado que es ventajoso ajustar el porcentaje de  $P_2O_5$  al valor óptimo que corresponde a la formación del fosfato de cal que constituye el agente opalizante esencial. Por ello, como  $P_2O_5$  desempeña también un papel de formador del vidrio y ello en una proporción que depende de la naturaleza de la matriz vítrea, caracterizada en parte por la proporción de los porcentajes ponderales:  $\frac{SiO_2}{M_2O}$ , conviene elegir los porcentajes

15

20

ponderales de  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $M_2O$

de modo que el valor de la proporción  $\frac{P_2O_5 \times SiO_2}{M_2O}$  esté comprendida

entre 20 y 30.

25

A continuación se citan algunos ejemplos de composiciones de vidrio opal que responden a la invención y que son particularmente ventajosas, por una parte porque el vidrio correspondiente se elabora y homogeniza fácilmente, es decir a temperaturas razonables y porque



por otra parte, conducen a la vez a una opalización suficientemente intensa y a un estado de temple satisfactorio en los artículos fabricados. Las cifras del cuadro indican los porcentajes ponderales;

		SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	BaO
5	I	60,7	12	8	5	1,5	0,8	12	-
	II	64,7	10	6	5	1,5	0,8	12	-
	III	66	12	8	3,5	1,5	-	9	-
	IV	66,2	10	4,5	5	1,5	0,8	12	-
	V	66,2	11	4,5	4,75	1	0,55	11	1
10	VI	66,2	8	4,5	5,25	2	1,05	13	-

En todos estos vidrios, la opalización se desarrolla en las condiciones de fabricación industrial de modo satisfactorio bajo forma tal que se les puede someter a un temple enérgico; la elaboración de estos vidrios no exige una temperatura demasiado elevada y puede conducirse tanto en horno de crisol como en horno de cuba y no plantea problemas de polución atmosférica. Estos vidrios se prestan no solo al trabajo manual, sino también con máquina automática.

Además de las características mecánicas y térmicas inherentes al temple, estos vidrios presentan una resistencia química muy buena; convienen en particular para la fabricación de artículos culinarios; son susceptibles de ser coloreados en masa con diversos tintes, por adaptación de las fórmulas de coloración clásicas, sin presentar defectos de "deslucido" por el hecho de que la opalización se desarrolla al principio de la formación. A título de ejemplo, la adición a una de las composiciones precedentes de 0,075% en peso de CuO y 0,0012% de CoO permite obtener un tinte azul, la de 0,06% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0,0006% de CoO un tinte verde.

A continuación se indica un ejemplo de fabricación de artículos de vidrio opal que pone en práctica el procedimiento de



La invención:

Se alimenta el horno de cuba con la siguiente composición:

- arena seca	563 Kgs.
- dolomía	40 "
5 - carbonato de sosa	43 "
- borax deshidratado	148 "
- alúmina hidratada	52 "
- nitrato de sosa	33 "
- tripolifosfato de sosa	80 "

10 La dolomía utilizada contiene el 32,70% de CaO y el 19,70% de MgO.

La composición es fundida en horno de cuba a una temperatura de 1500°C aproximadamente. En la región del canal en que son tomadas las gotas de vidrio, la temperatura es del orden de 1.230 a 1.280°C. Las gotas de vidrio son moldeadas del modo usual  
15 en máquinas automáticas cuya cadencia es de 25 a 35 moldeos al minuto. Los artículos moldeados así obtenidos son templados después de haber sido sometidos a un equilibrado de temperatura de 700 a 720°C.

En el caso en que se desee obtener artículos opalinos  
20 de tinte azulado, se puede añadir a la composición antes citada: 0,646 Kgs. de óxido de cobre y 0,010 Kgs. de óxido de cobalto, permaneciendo constantes las condiciones operatorias.

La composición ponderal del vidrio opal de este ejemplo es la siguiente: SiO<sub>2</sub> 66,2%; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,5%;  
25 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5%; CaO 1,5%; MgO 0,8%; Na<sub>2</sub>O 12%.

Para poner en evidencia la importancia de los límites de porcentaje característicos de la invención y en particular la influencia preponderante del porcentaje de CaO, se hará observar que si en la composición antes citada se remplace un porcentaje  
30 de sílice por cal, los otros porcentajes permaneciendo invariables,

28 JUL



la opalización del vidrio se produce a temperaturas mucho más elevadas y comienza en la gota en tanto que ella no ha caído al molde, lo que conduce a una fase opalizante cuya finura es insuficiente, o incluso a la formación de agregados cristalinos, siendo estas condiciones, como queda dicho, particularmente desfavorables por lo que se refiere al temple.

N O T A

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

10 1ª.- Procedimiento de fabricación de vidrios opales de fosfatos, caracterizado porque consiste en formar una composición cuyos principales constituyentes son:  $SiO_2$ , del 60 al 68 por ciento en peso;  $B_2O_3$  del 5 al 12;  $P_2O_5$  del 3 al 5,5;  $Al_2O_3$  del 4 al 8;  $CaO$  del 1 al 2 y  $M_2O$  del 9 al 13,5, siendo este último componente un óxido alcalino, principalmente  $Na_2O$ , eventualmente asociado al  $K_2O$  ó al  $Li_2O$ , estando comprendida la proporción ponderal  $\frac{M_2O}{P_2O_5}$  entre 2 y 3, y la proporción ponderal  $\frac{M_2O}{CaO}$  entre 6 y 11.

20 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los porcentajes ponderales,  $P_2O_5 - SiO_2 - M_2O$  son tales que la proporción  $\frac{P_2O_5 \times SiO_2}{M_2O}$  esté comprendida entre 20 y 30.

3ª.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se adiciona además a la indicada composición global 1,5 por ciento en peso de óxidos de bario, magnesio o zinc.

25 4ª.- Procedimiento, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque se adiciona igualmente un agente de coloración, constituido por una proporción del orden del 0,07 por ciento en peso de óxido de cobre  $CuO$  y del orden de 0,0012 por ciento de óxido de cobalto  $CoO$ .

28 JUN



5º.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque dicho agente colorante está constituido por una proporción del orden del 0,06 por ciento de óxido de cromo  $Cr_2O_3$  y del orden de 0,0006 por ciento de óxido de cobalto  $CoO$ .

5

6º.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE VIDRIOS OPALES DE FOSFATOS", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que constan de 12 páginas mecanografiadas.

28 JUN 1913

Madrid

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.

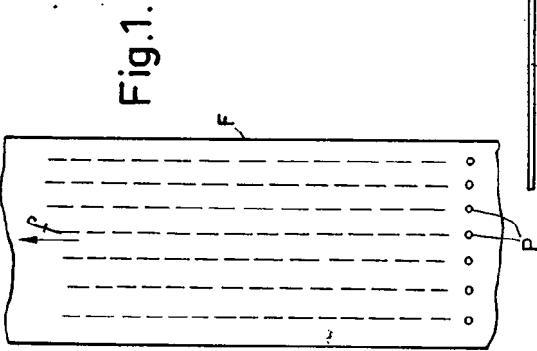


Fig. 1.

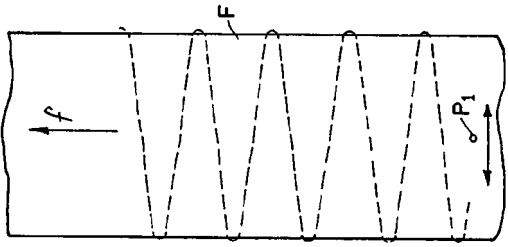


Fig. 2.

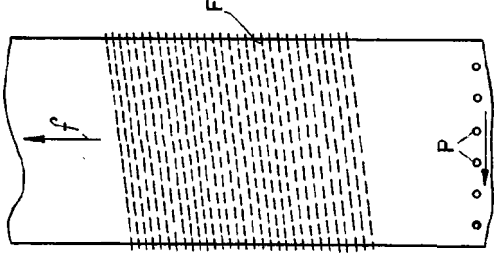


Fig. 3.

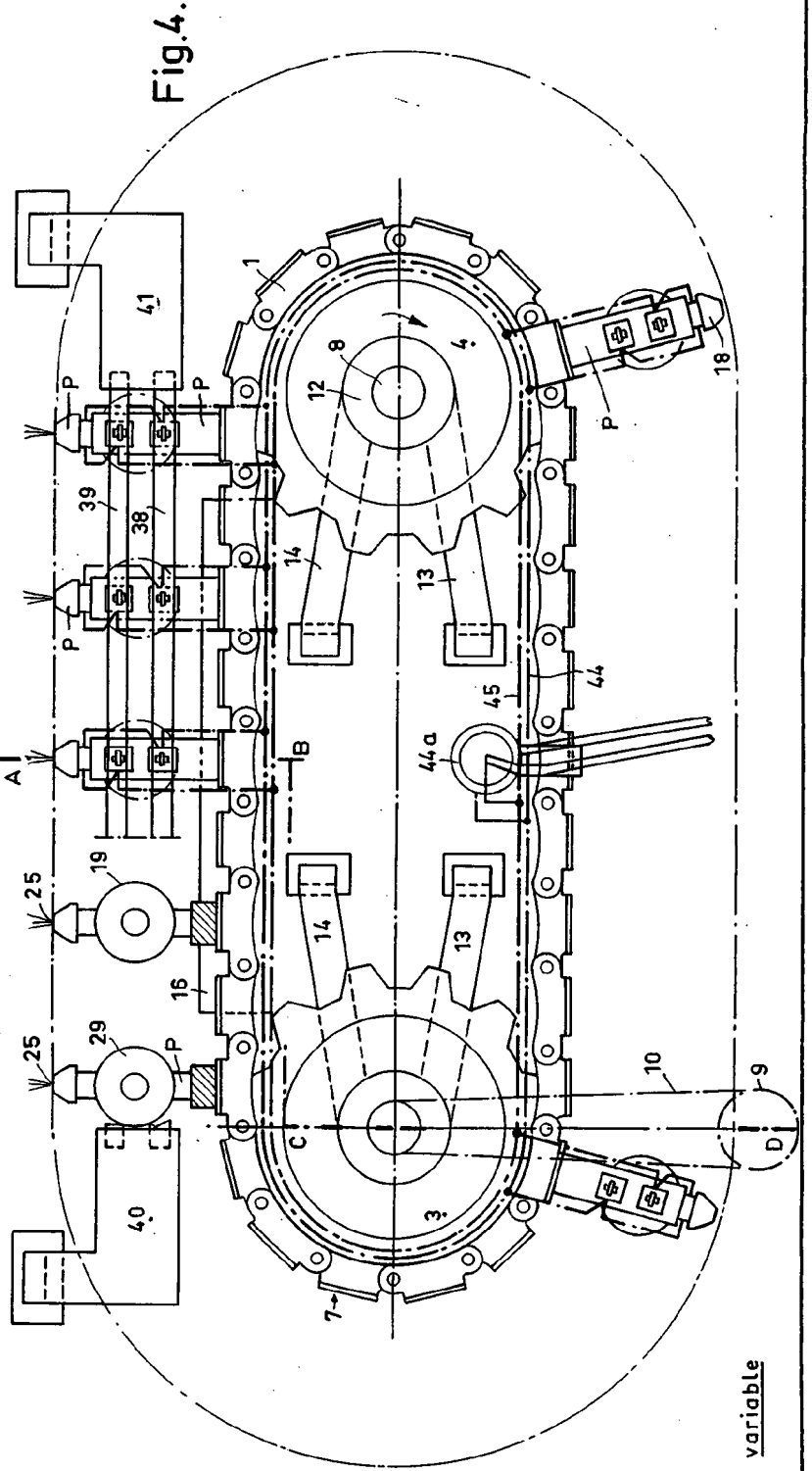


Fig. 4.

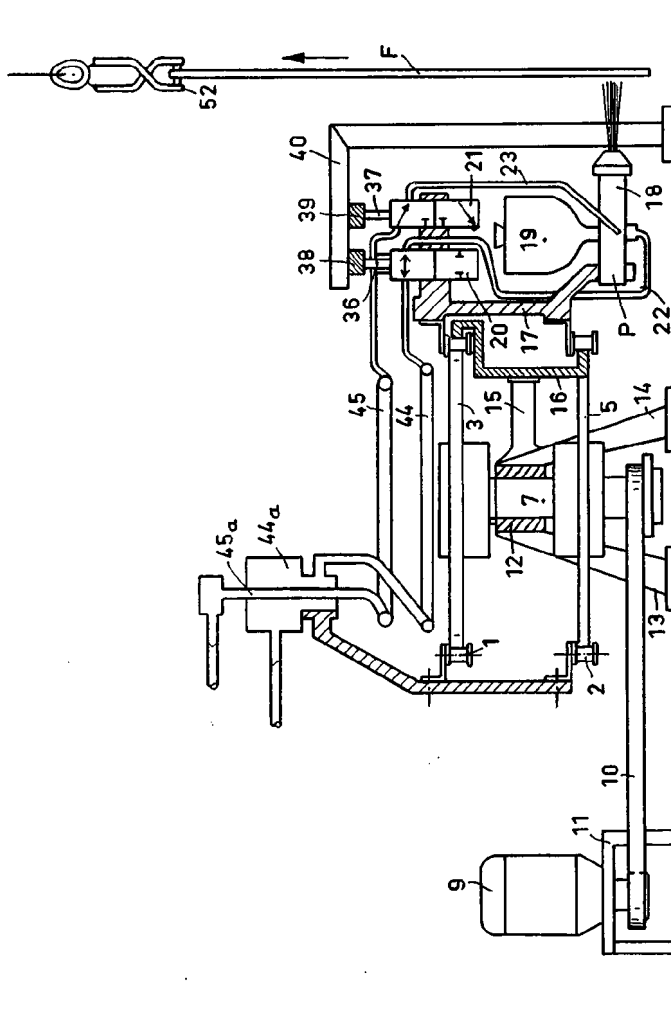
23 01 1900

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN

*Handwritten signature:*  
*Edouard Des...*



Fig. 5.



28 JUN 1911

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.



Fig.6.

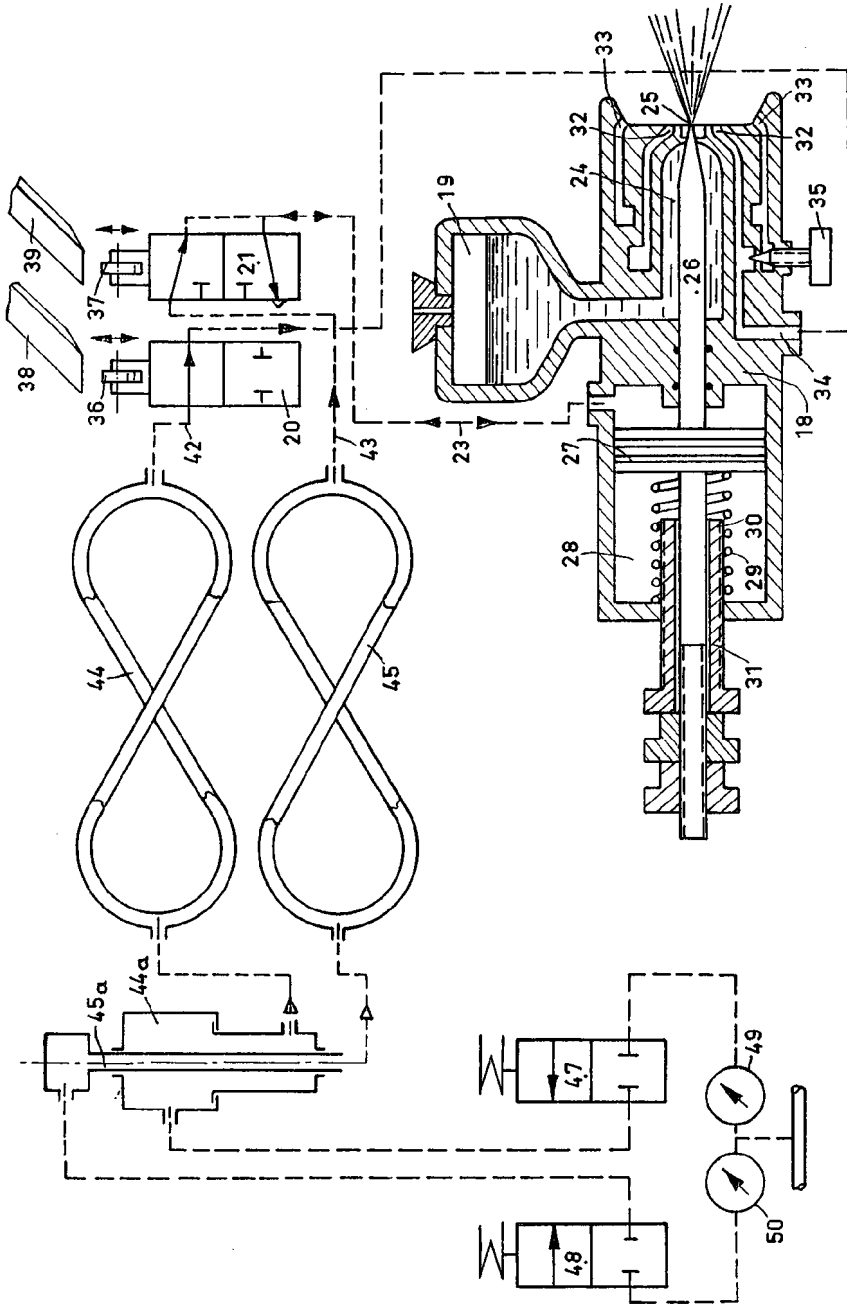
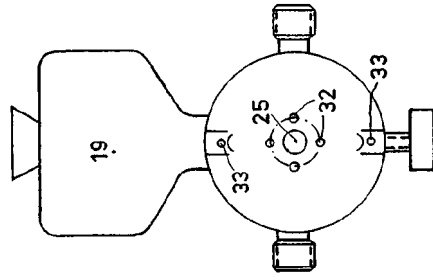


Fig.7.



COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.  
*Boiselle*



Fig.8.

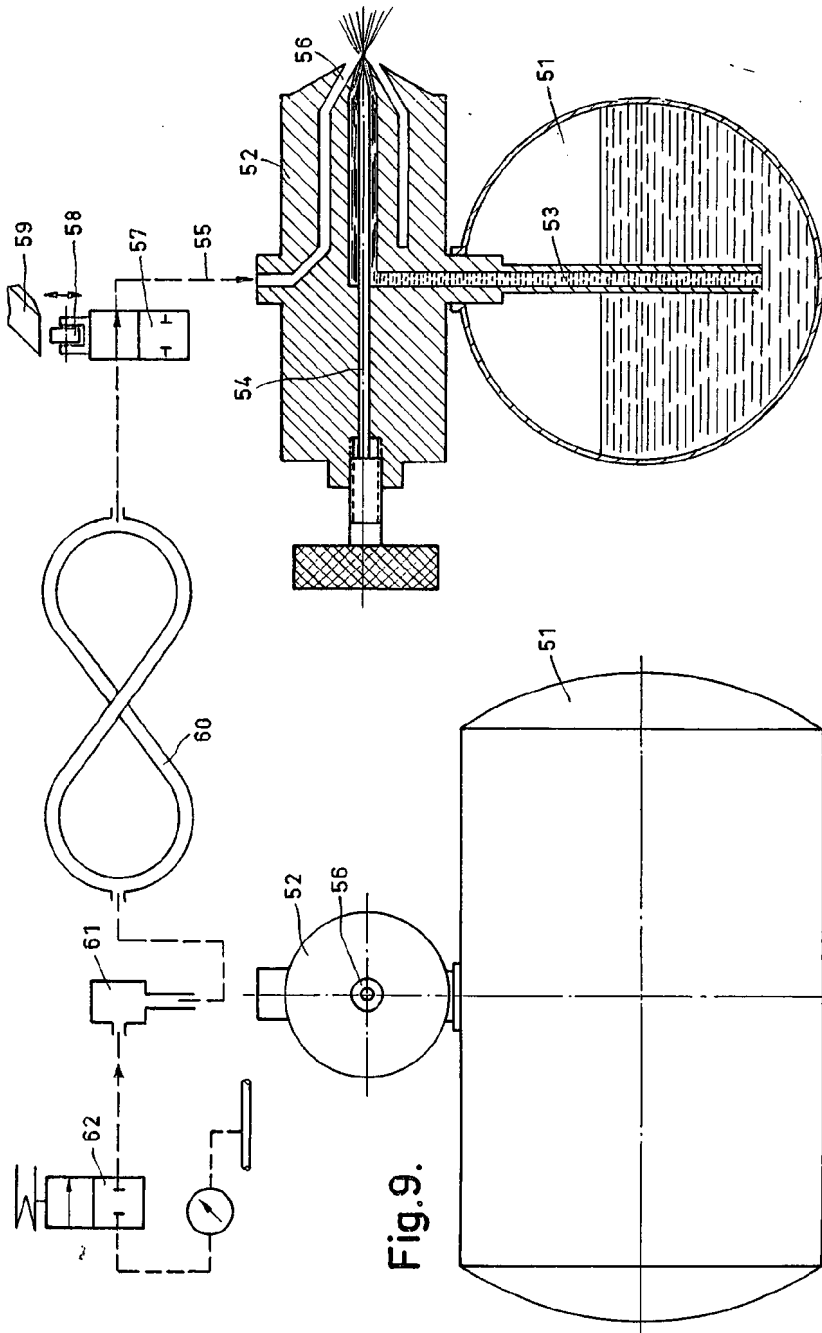


Fig.9.

22 21 1155

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN

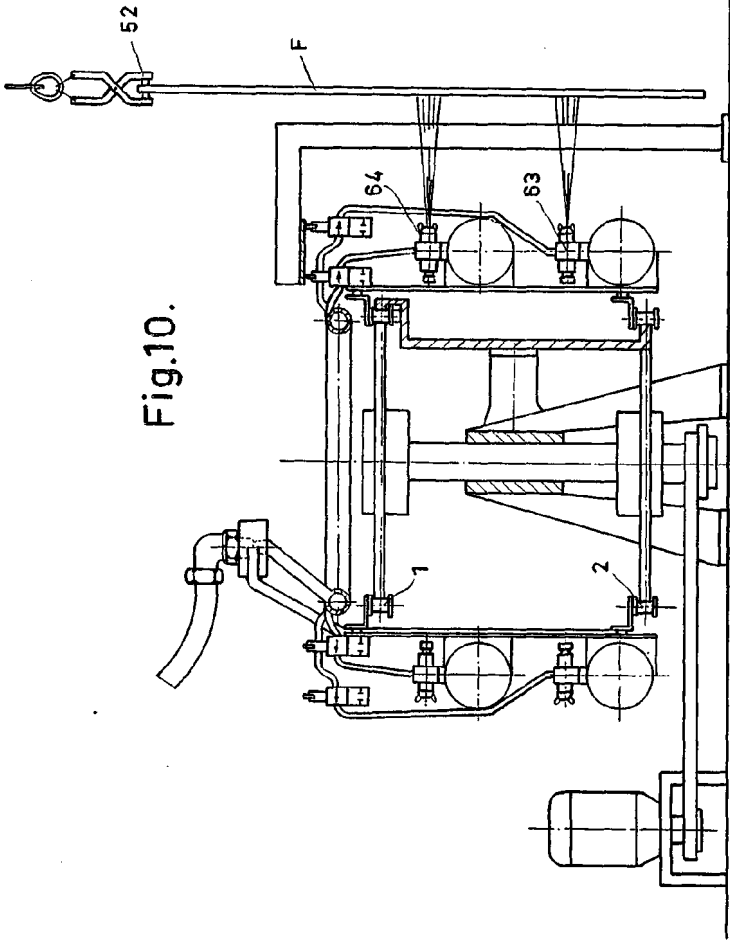
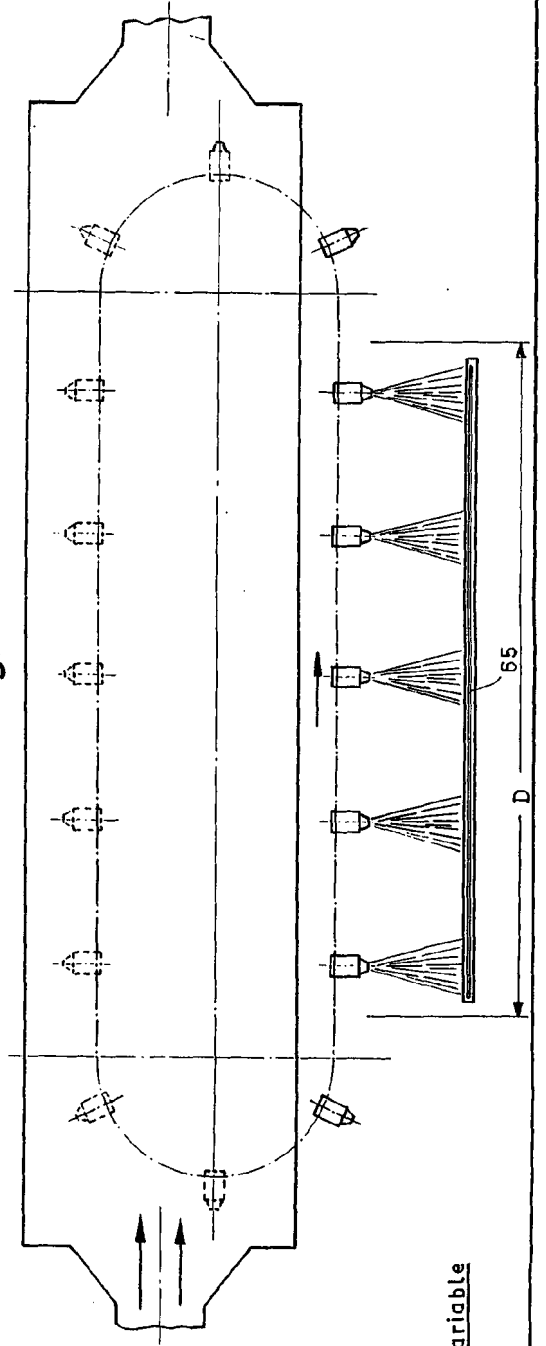


Fig. 10.

Fig. 11.

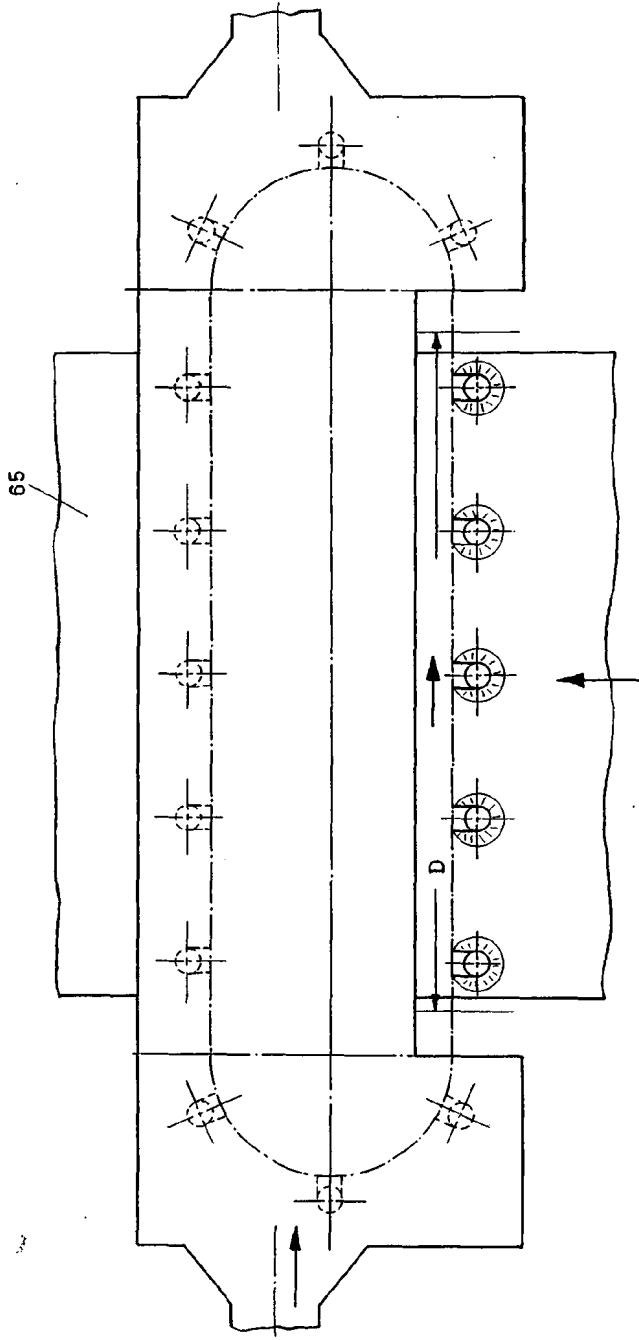


Esca la variable

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.  
*St Gobain*



Fig.12.



29 JUL 1955

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN,

A handwritten signature in cursive script, likely belonging to a representative of the company.

Escala variable