

386723



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 03</u>
SUBCLAS <u>B</u>

PATENTE DE INVENCION
Ref. 612

386723

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA COLOREAR UN VIDRIO BASE
FUNDIDO".

Solicitante: FERRO CORPORATION, entidad norteamericana, residente
en One Erieview Plaza, Cleveland, Ohio 44114, EE.UU.
de A.

CONCENTRADO COLORANTE PARA ANTECRISOLES

EXTRACTO DEL INVENTO

Concentrados colorantes para antecrisoles
que se emplean para dar color a vidrio fundido base -
5. transparente en el anticrisol de un horno de vidrio -

**POOR
QUALITY**



22 DE

después de la fusión y el afinado, que comprende una dispersión no fundida de un fundente y un colorante. Son fundentes apropiados aquellos materiales que son compatibles con el vidrio y que aceleran la fusión y dispersión del colorante. Entre los fundentes apropiados se citan los boratos alcalinos, ácido bórico, fosfatos alcalinos, ácido ortofosfórico, silicatos alcalinos, ácido fluosilico, fluoruros alcalinos, sales alcalinas, hidróxidos alcalinos, y las mezclas y productos de reacción de dichos fundentes. Son preferibles los silicatos alcalinos y en particular los silicatos sódicos. Entre los colorantes apropiados se encuentran los metales inductores de color, óxidos metálicos inductores de color o compuestos que contengan un óxido metálico inductor de color.

15. Este invento se refiere a concentrados colorantes para antecrisoles, a un procedimiento para su preparación y a un método para dar color a vidrios para recipientes.

20. En la manufactura de vidrio de color se suele emplear la adición de un vidrio poroso o frita enriquecida de color a un vidrio fundido base incoloro que fluye por un antecrisol desde un depósito de fusión. Este procedimiento hace posible la fabricación de artículos de vidrio de color y artículos de vidrio incoloros desde un solo horno de fusión con antecrisoles múltiples.

25. En el proceso de coloración del antecrisol, se funde una frita o vidrio poroso en el vidrio base fundido después que el vidrio base fluye desde la zona de afinado del horno al antecrisol. Generalmente se suele emplear un alimentador vibratorio.

30.

386723 22



No obstante, una de las dificultades encontradas hasta el momento presente es que no se puede fabricar un vidrio poroso o frita que contenga más de una pequeña cantidad de metal inductor de color (normalmente el óxido metálico), o el óxido metálico no entraría en solución en el vidrio fundido y, por consiguiente, se aglomeraría o precipitaría apareciendo en la frita o vidrio poroso y, por consiguiente, en el vidrio que se ha de colorear, en forma de inclusiones o manchas. La cantidad de óxido metálico que se puede hacer entrar en solución en la frita o vidrio poroso varía dependiendo del óxido metálico. Por ejemplo, aún cuando aproximadamente un 25 % de CuO puede entrar en solución en la frita fundida solamente un 2 % aproximadamente de Cr_2O_3 puede entrar en solución.

No obstante, se ha descubierto actualmente que se puede preparar un concentrado de colorante para anticrisoles que contiene óxido metálicos inductores de color, compuestos que contienen un óxido metálico inductor de color o metales inductores de color (todos los cuales se denominarán en adelante como "colorantes") en cantidades sensiblemente mayores que las empleadas anteriormente en las fritas o vidrios porosos de color y que evita la necesidad de emplear fitas.

Por ejemplo, según este invento, se puede preparar un concentrado de colorante sin óxidos metálicos aglomerados, que contiene más del 20 % de los óxidos metálicos inductores de color menos solubles, como es el Cr_2O_3 . Además, a pesar de que los óxidos metálicos inductores de color anteriores al invento entraban en solución en una frita de vidrio por fusión con una mezcla de formadores

386723



de vidrio y fundentes a una temperatura del orden 1.232-1.426°C, alimentandose después la mezcla fundida - desde el horno de fusión hasta una masa de agua para des componer la frita en forma granulada, o enfriandola rápi damente por medio de rodillos refrigerados por agua para formar una cinta que se rompe ulteriormente formando esca mas, el concentrado del invento se puede combinar a la - temperatura del ambiente. Además, el concentrado del in vento se dispersa y disuelve de una forma más rápida y - completa cuando se añade al vidrio base fundido que con las fritas empleadas anteriormente.

De un modo más particular, el concentrado de colorante del invento para antecrisoles comprende una mez cla íntima no fundida o dispersión de un fundente o fun- dentes con uno o más colorantes (normalmente un óxido me tálico).

Para los fines de este invento, el fundente se puede definir como cualquier sustancia que sea compa- tible con el vidrio y que acelere la fusión y dispersión del colorante. El fundente actúa para reducir local y - temporalmente la temperatura de fusión entre el coloran- te y el lote de vidrio durante un tiempo suficiente para permitir la dispersión rápida y completa del colorante - por toda la masa del vidrio, dispersandose y diluyendose ulteriormente el fundente dentro del vidrio de forma que no altere las características básicas de dicho vidrio.

Entre los fundentes apropiados se encuentran los boratos alcalinos, ácido bórico, fosfatos alcalinos, ácido ortofosfórico, silicatos alcalinos, ácido fluosili- co, fluoruros alcalinos, sales alcalinas, hidróxidos al-

386723



calinos y mezclas.

5. Entre los cationes alcalinos apropiados se encuentran los metales alcalinos tales como el sodio, potasio y silicio y los metales alcalinotérreos como el calcio, magnesio y bario.

10. Los boratos alcalinos apropiados que se pueden emplear como fundentes con el invento comprenden el bórax, pentaborato potásico, metaborato potásico, tetraborato potásico y borato cálcico. Entre los fosfatos alcalinos que se pueden emplear se encuentran el fosfato hemisódico, fosfato monosódico, fosfato disódico, fosfato trisódico, fosfato monopotásico, fosfato dipotásico, fosfato tripotásico, fosfato monoamónico, fosfato diamónico, fosfato monocálcico, fosfato dicálcico, fosfato tricálcico,

15. pirofosfato de ácido sódico, pirofosfato tetrasódico, pirofosfato tetrapotásico, pirofosfato cálcico, tripolifosfato sódico, tripolifosfato potásico, tripolifosfato cálcico, metafosfato potásico, trimetafosfato sódico, monofluorofosfato sódico, monofluorofosfato cálcico y tetra

20. metafosfato sódico. Entre los silicatos alcalinos apropiados se encuentran el silicato sódico, silicato potásico, fluosilicato sódico y fluosilicato cálcico. Entre los fluoruros alcalinos apropiados se encuentran el fluoruro aluminico sódico, fluoruro cálcico, fluoruro de litio,

25. fluoruro potásico anhidro, dihidrato de fluoruro potásico, difluoruro potásico y fluoruro sódico. Entre las sales alcalinas apropiadas se encuentran el carbonato sódico y carbonato de bario. Entre los hidróxidos alcalinos apropiados se encuentran el hidróxido sódico, hidróxido de litio e hidróxido potásico.

30.

386723



5. No obstante, los fundentes preferibles son los silicatos alcalinos formados de metales alcalinos tales como el potásio, litio y sodio. Son preferibles los silicatos metálicos alcalinos porque en general se combinan con mayores cantidades de colorante que los otros fundentes y se dispersan fácilmente cuando se añaden al antecrisol. Además, estos silicatos son compatibles con la mayoría de los vidrios comerciales.

10. De los silicatos alcalinos, el silicato de sodio es el preferible.

15. Los concentrados de colorante contendrán generalmente de un 50 a un 99'9 % en peso de fundente y aproximadamente de un 0'1 a un 50 % en peso de colorante. En el concentrado se puede emplear cualquiera de los óxidos metálicos inductores de color empleados comúnmente. Se pueden citar como ejemplos de metales inductores de colorante apropiados el cromo, cobre y hierro, cobalto, manganeso, vanadio, níquel, uranio, cerio y cerio-titanio y algunos óxidos de tierras raras como son el óxido de neodimio, óxido de praseodimio y mezclas que se añaden normalmente en forma de óxidos. El selenio sirve como ejemplo de metal inductor de color que no es preciso emplear en la forma de su óxido.

20. El concentrado es preferiblemente una combinación o mezcla íntima de fundente y colorante. Se puede emplear un concentrado en polvo, pero en general no es preferible, a causa de los problemas que el polvo supone. Uno de estos problemas es que el polvo contamina a los aparatos de la planta industrial y otros productos en elaboración y tiende a ser impelido o aspirado del de-

25.

30.

386723



depósito de vidrio por las corrientes de convección que resultan de las temperaturas extremadamente elevadas del depósito de vidrio.

El concentrado de color se puede preparar com

5. binando el colorante y el fundente en una mezcladora industrial de gran velocidad o molino de bolas. Cuando se emplea como fundente un silicato alcalino acuoso, la mezcla se puede combinar hasta que se produce una mezcla viscosa como el jarabe completa, y después se seca para formar una mezcla pegajosa a modo de masa sometiendo la mezcla a lámparas térmicas o la acción de un horno a temperaturas relativamente bajas comprendidas entre 37'6 y 260'0°C durante un periodo de tiempo comprendido aproximadamente entre 1 minuto y una hora. No obstante, el concentrado se puede deshidratar por aspersion formandolo después en nódulos o partículas esféricas u otras formas semejantes empleando aparatos de tipo tradicional. Los fundentes secos pueden recibir la forma de partículas esféricas o nódulos u otras formas similares empleando métodos tradicionales. Por ejemplo, se puede emplear un compactador Komarek-Greaves para dar al polvo forma de briquetas, utilizando una pequeña cantidad de agua u otras sustancias apropiadas como aglutinante.

Otro procedimiento para producir el concentra

25. do en forma comercial cuando se emplea un silicato alcalino como fundente, es reducir el pH de la dispersión acuosa de silicato-colorante añadiendo un ácido apropiados como puede ser el ácido bórico, ácido fosfórico o ácido clorhídrico. Este procedimiento da por resultado la formación de un aglomerado no pegajoso que se puede deshidratar y
- 30.

386723



compactar después si se desea.

5. Cualquiera de los vidrios base tradicionales del tipo de sílice son adaptables para dar color por el concentrado de colorante del invento. Los vidrios del tipo de sílice contienen generalmente los óxidos expuestos a continuación en los porcentajes indicados.

TABLA I

<u>Oxido</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
SiO ₂	60-75
Al ₂ O ₃	0'3-10
CaO + MgO	6-15
Na ₂ O	12-18
K ₂ O	0-5
BaO	0-5
Fe	0'00025-0'0035

10. En la Enciclopedia de la Tecnología Química de Kirk-Othmar, segunda edición, volumen 10, tabla 3, páginas 542-3, se exponen otros vidrios apropiados. No obstante, según resultará evidente a los expertos en la materia, no todos los fundentes del invento son apropiados para todos los tipos de vidrio. Así, el fundente particular elegido dependerá de su compatibilidad con los componentes particulares del vidrio base.

15.

20. Los ejemplos que siguen serviran para ilustrar el invento y sus modalidades de preferencia. A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes y partes se dan en peso.

EJEMPLO 1

Se combinaron 400 gr de silicato sódico que contenian un 9'1 % de Na₂O y un 29'6 % de SiO₂ (relación

386723

22



- de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de 1:3'25) con 25 gr de pigmento grado Cr_2O_3 en unamezcladora Osterizer a gran velocidad. Entonces se secó la mezcla bajo una lámpara de rayos infrarrojos por espacio de aproximadamente 5 minutos y después se laminó
5. en bolas y se secó a una temperatura de aproximadamente 110°C durante 30 minutos, hasta que el material dejó de ser pegajoso. Las bolas de concentrado de colorante (30 gr) se añadieron entonces a 500 gr de vidrio fundido que comprendía los óxidos que siguen, en los porcentajes indicados:
- 10.

SiO ₂	71'53 %
B ₂ O ₃	0'48
Na ₂ O	13'30
K ₂ O	0'40
CaO	9'16
F	0'16
Al ₂ O ₃	1'83
BaO	0'60
MgO	2'43
As ₂ O ₃	0'12

- y el concentrado de color que contenía un 13'9 % de Cr_2O_3 se fundió completamente y se dispersó en unos 2 minutos. Entonces se dio al vidrio la forma de discos planos de color de aproximadamente 3 mm de espesor y 127 mm de diámetro presando el vidrio fundido. No se observaron inclusiones o materias cristalinas sin disolver en el vidrio,
15. lo cual indicó una total dispersión del Cr_2O_3 .

EJEMPLO 2

- Según el procedimiento del ejemplo 1, se combinaron 500 gr de silicato sódico y 50 gr de colorante de
- 20.

386723

22



5. grado calcinado Cr_2O_3 , secándose la mezcla, y se añadieron 10 gr del concentrado a 500 gr del vidrio base citado anteriormente. El concentrado (que contenía un 20'5 % de Cr_2O_3) se fundió rápidamente y se dispersó en el vidrio base, y un disco de vidrio preparado con el vidrio de color se halló carente de inclusiones.

EJEMPLO 3

10. Según el procedimiento del ejemplo 1, se prepararon concentrados de colorante con los componentes que siguen:

Composición	Color	Porcentaje de colorante en el concentrado, basado en el total de sílice
1. 250 gr de silicato sódico 50 gr de CuO	Azul verdoso	34'01
2. 250 gr de silicato sódico 50 gr de NiO_2	Marrón	33'33
3. 250 gr de silicato sódico 10 gr de Co_2O_3	Azul	9'35
4. 250 gr de silicato sódico 50 gr de Fe_2O_3	Verde	34'01

15. Los discos de vidrio preparados con los compuestos citados, según el procedimiento del ejemplo 1, eran transparentes y se encontraban libres de inclusiones, lo cual indicaba una dispersión completa de los óxidos metálicos.

EJEMPLO 4

20. Un compuesto que comprendía 3.000 partes de un silicato sódico acuoso (29'6 % de SiO_2), 20'5 gr de selenito sódico y 36'3 gr de óxido de níquel negro se combinó en una disolvedora Cowles durante 20 minutos y después se colocó en una mufla de gas por espacio de 15 minutos aproximadamente a 537'7°C. El material espumoso resultante se molió en un molino de bolas durante media hora y después se formaron gránulos en una compactadora Komarek-Greaves.

386723



Los gránulos se añadieron entonces al antecrisol de un depósito de vidrio industrial a través del cual corría un vidrio incoloro de tipo normal, y el concentrado se fundió y dispersó rápidamente en el vidrio base incoloro, que tenía una composición de tipo normal. Los discos preparados con el vidrio resultante de color salmón, según el procedimiento citado, carecían de inclusiones.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar compuestos que emplean concentrados que se prepararon mezclando en seco el fundente y los óxidos metálicos inductores de color.

EJEMPLO 5

Un concentrado consistente en 25'8 partes de silicato sódico seco del grado de frita o vidrio poroso (29'6 % de SiO_2), 1'26 partes de selenato sódico y 1'5 partes de óxido de níquel negro, se molió durante dos horas en un molino de bolas y se formaron gránulos en una compactadora Komarek Greaves. Los gránulos se añadieron entonces a un antecrisol, como en el ejemplo 4, y el concentrado se fundió y dispersó rápidamente en el vidrio base incoloro. Los discos preparados con el vidrio resultante de color salmón, según el procedimiento citado, carecían de inclusiones.

EJEMPLO 6

Según el procedimiento del ejemplo 5, se prepararon discos con los componentes indicados a continuación en las proporciones indicadas, y los discos carecían de inclusiones.

Componentes	Partes en peso			
Silicato sódico	360	360	360	360
Oxido de níquel	10	30	60	60
Seleniato sódico	5	15	10	30

138 672322



EJEMPLO 7

Según el procedimiento del ejemplo 5 se prepararon los compuestos indicados a continuación, que contenían aproximadamente un 10 % de dióxido de uranio sin que

5. se observara inclusiones.

Componentes	Partes en peso			
Silicato sódico	360	360	360	360
Dióxido de uranio	46	46	46	46
Oxido de níquel	—	0'1	1	—
Seleniato sódico	—	—	—	5
Nitrato amónico	20	20	20	20

EJEMPLO 8

Según el procedimiento del ejemplo 5, se prepararon discos que tenían los componentes indicados a continuación, que contenían aproximadamente un 6'25 % de Cr₂O₃, sin que se observaran inclusiones.

10.

Componentes	Partes en peso			
Silicato sódico	375	—	—	—
Borax formador de fritas	—	375	—	—
Nitrato sódico	—	—	375	—
Nitrito sódico	—	—	—	375
Cr ₂ O ₃	25	25	25	25

EJEMPLOS 9 - 12

Según el procedimiento del ejemplo 5, se prepararon los compuestos que siguen empleando, respectivamente, carbonato de litio, ácido bórico, carbonato potásico y metasilicato de litio, como fundentes, y que contenían aproximadamente un 12'5 % de Cr O . No se observaron inclusiones cuando se elaboraron discos de vidrio que incorporaban

15.

20. estos compuestos.

38 6723 22



Componentes	Partes en peso			
Carbonato de litio	877	—	—	—
Acido bórico anhidro	—	350	—	—
Carbonato potásico	—	—	519	—
Metasilicato de litio	—	—	—	350
Cr ₂ O ₃	50	50	50	50

EJEMPLOS 13 - 16

5. Según el procedimiento del ejemplo 5, se prepararon los compuestos de color marrón que siguen empleando silicatos sódico, carbonato sódico, nitrato sódico, bórax y sosa cáustica, en seco, como fundentes. Todos los vidrios carecían de inclusiones cuando se formaron los discos.

Componentes	Partes en peso			
Acido bórico anhidro	52 (10% B O)	—	52	456
Oxido de ocre rojo	11 (2'25% Fe ₂ O ₃)	11	11	11
Carbonato de níquel	68 (8'5% NiO)	68	68	68
Silicato sódico	396	—	—	—
Carbonato sódico	—	572	—	—
Nitrato sódico	—	100	—	—
Bórax	—	77	—	—
Sosa cáustica	—	—	512	—

EJEMPLO 17

10. Según el procedimiento del ejemplo 5, se prepararon vidrios de color con un concentrado que comprendía silicato sódico seco, carbonato de níquel y selenato sódico, donde el níquel estaba presente en concentraciones del orden del 4 al 8 % aproximadamente. Se prepararon vidrios de color lila azulado con silicatos sódico y permanganato potásico (KM_nO₄) secos; y se prepararon vidrios negros con silicato sódico, dióxido de manganeso (M_nO₂) y dicromato sódico.

15.

38 6723



co ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) secos, encontrándose igualmente exentos de inclusiones.

Otros fundentes apropiados comprenden pirofosfato tetrapotásico, ácido fluosilícico, fluoruro cálcico y fosfato monoamónico.

5. Cuando los concentrados de colorante del invento citados se añadieron a una masa de vidrio incoloro fundido en el antecrisol de un horno de vidrio después de la fusión y afinado del vidrio incoloro, los concentrados se dispersaron fácilmente y el vidrio de color resultante estaba exento de inclusiones.

10. Según sabran los expertos en la materia, la fusión de las materias primas del vidrio se efectúa en un horno a una temperatura de aproximadamente 1.371°C . Las materias primas que se han mezclado completamente en primer lugar, se cargan en el horno de fusión y se dejan en el horno hasta que se funden total y uniformemente. Este proceso de fusión exige de una a tres horas. Después el vidrio fundido corre desde el horno en una corriente al rojo blanco y el contacto con el agua fría en el depósito de enfriamiento rápido pulveriza al vidrio en millones de piezas friables que se conocen como frita. Según el presente invento, la costosa operación en tiempo y dinero de fundir un concentrado de colorante fritado para dar color ulteriormente al vidrio en el antecrisol, ha quedado eliminada.

15. Al mismo tiempo, se puede obtener una concentración de óxido colorante mucho más elevada en el concentrado de colorante de este invento que lo que se podía conseguir en un concentrado fritado.

20. Los resultados de este invento eran totalmente

25.

30.

386723



inesperados puesto que hasta el momento presente se creía que los óxidos colorantes refractarios como es el Cr_2O_3 no se podían dispersar con eficacia en un vidrio sin la etapa intermedia de disolverlos primero en una frita, antes de su introducción en un antecrisol.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "Procedimiento para colorear un vidrio base fundido"; caracterizándose por los siguiente:

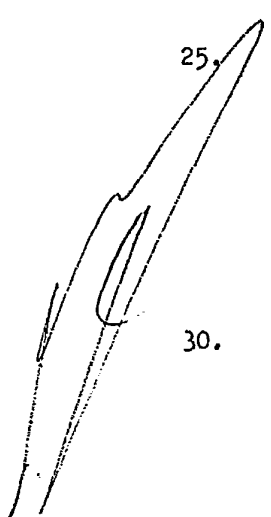
1º.- Procedimiento para colorear un vidrio base fundido, en un antecrisol de un horno de vidrio, caracterizado porque comprende añadir un concentrado de colorante que comprende una dispersión no fundida de un fundente y un colorante después de su fusión y afinado.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente se elige del grupo formado por un borato alcalino, ácido bórico, fosfato alcalino, ácido ortofosfórico, silicato alcalino, ácido fluosilico, fluoruro alcalino, sal alcalina o hidróxido alcalino.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es un silicato alcalino.

4º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es silicato sódico acuoso.

5º.- Procedimiento según la reivindicación 1,



38 6723 22



caracterizado porque el fundente es silicato sódico seco.

6º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es carbonato de litio.

5. 7º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es pirofosfato tetrapotásico.

8º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es carbonato potásico.

10. 9º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es fosfato monoamónico.

10º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es fluoruro cálcico.

11º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es nitrato sódico.

15. 12º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es nitrito sódico.

13º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es bórax.

20. 14º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es ácido bórico anhidro.

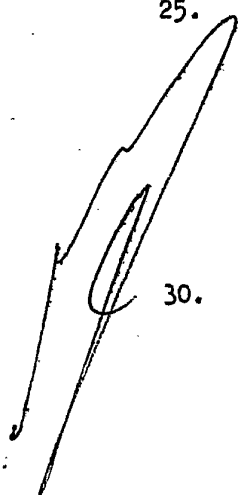
15º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es metasilicato de litio.

16º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es carbonato sódico.

25. 17º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el fundente es sosa cáustica.

18º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el colorante es Cr_2O_3 .

30. 19º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el colorante es CuO .



38 6723²²



- 20º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el colorante es NiO_2 .
- 21º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el colorante es Co_2O_3 .
5. 22º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el colorante es Fe_2O_3 .
- 23º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el colorantes es MnO_2 .
10. 24º.- Procedimiento para colorear un vidrio ba se fundido; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 DIC. 1970

FERRO CORPORATION

I. GOMEZ ACEBO Y MODEY
a. p. Firmador F. Hernández Ruiz