



30

SECRETARIA DE ECONOMIA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>e03</u>
SUBCLASE <u>C</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA **387832**

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCIÓN

387832

Solicitante: GLAVERBEL

Residencia: Chaussée de la Hulpe, 166, WATERMALL-BOITSFORT, Bélgica.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE APARATO PARA MODIFICAR AL MENOS UNA PROPIEDAD DE AL MENOS UNA PARTE DE UN CUERPO DE VIDRIO O MATERIAL VITROCISTALINO".

Prioridad: de la solicitud de patente británica No. 5123/70 del 3 de Febrero de 1970.

MJ/S

**POOR
QUALITY**

387832



JUN 1954

Este invento se refiere a un procedimiento para modificar una propiedad del vidrio y material vitrocrystalino.

El término "material vitrocrystalino" denota un material formado a partir de vidrio mediante un tratamiento que produce en el mismo una o más fases cristalinas.

Sabido es que pueden hacerse penetrar iones de diversas sustancias en la superficie de un cuerpo de vidrio a partir de un medio de contacto. Mediante este sistema, pueden lograrse diversas modificaciones, según la naturaleza de la sustancia que penetre en el vidrio y las condiciones existentes en el proceso. A título de ejemplo, la difusión puede producir un cambio en el color del vidrio o un aumento de su resistencia tensil.

Un problema que se ha planteado en la realización de tal procedimiento es el de lograr una modificación uniforme del cuerpo de vidrio sobre la totalidad de su superficie tratada. Se ha comprobado que este problema es de difícil solución cuando se sigue la práctica común de sumergir el cuerpo susceptible de tratamiento en un baño del medio correspondiente. También se ha propuesto descargar el medio de tratamiento líquido sobre el cuerpo que ha de tratarse de tal modo que el medio se deslice continuamente a lo largo del mismo. Este método parece dar mejores resultados desde el punto de vista de uniformidad, pero el equipo de bombeo necesario para hacer circular de nuevo el medio de tratamiento se halla sujeto a corrosión por parte de éste.

El presente invento tiende a proporcionar un modo alternativo de llevar a cabo el proceso de difusión de iones, facilitando cierto número de ventajas potenciales que se describirán más adelante.

De acuerdo con el presente invento, un procedimiento



387832

5 en el cual se modifica al menos una propiedad de al menos una parte de un cuerpo de vidrio o material vitrocrystalino como resultado de la difusión de iones en al menos una parte del cuerpo a partir de un medio de contacto se caracteriza por el hecho de que el referido medio es en forma de pequeñas gotas que constituyen una especie de llovizna.

El invento es aplicable, por ejemplo, en el tratamiento de láminas de vidrio o material vitrocrystalino y en el tratamiento de artículos huecos.

10 Es posible lograr una modificación muy uniforme de la totalidad o parte de un cuerpo determinado utilizando el medio de tratamiento en forma de llovizna según el presente invento. Cualquier parte de un cuerpo que no haya de ser tratada puede ser ocultada contra exposición al medio de tratamiento.

15 Otra ventaja potencial del invento es que permite llevar a cabo con toda facilidad una renovación del medio de tratamiento en contacto con el cuerpo. Con preferencia, se trata éste en una zona a y a partir de la cual fluye la llovizna, preferentemente de manera continua. De este modo se mejora la uniformidad del tratamiento. El movimiento de la llovizna puede mantenerse mediante corrientes de convección, no siendo necesario emplear equipo de bombeo expuesto al medio de tratamiento.

20 El medio que abandona la zona de tratamiento puede ser reciclado. De este modo es posible un uso muy económico de medio de tratamiento. Cualquier sustancia contaminante que se derive del cuerpo tratado puede ser retirada del medio de tratamiento que abandona la zona correspondiente antes de ser éste reciclado. Se evita por tanto la formación de contaminantes en la zona de tratamiento, con el consiguiente posible retraso o

25

30



ENE 1971

deterioro del tratamiento.

5

Para la mayor parte de los fines previstos, se usa un medio de tratamiento anhidro a una temperatura apreciablemente superior a los 100°C según la clase de modificación del cuerpo que haya de efectuarse. A tan elevada temperatura tiene lugar la difusión de iones necesaria en un periodo de tiempo que se halla bien enmarcado en límites aceptables para producción industrial en masa.

10

El medio de tratamiento comprende con preferencia al menos una sal metálica que proporcione iones de metal para su difusión en el interior del cuerpo. Se da preferencia particular a las sales de metales alcalinos. Una variedad de sales metálicas útiles en el tratamiento de vidrio o material vitrocristalino mediante difusión de iones pueden ser mezcladas y dispersadas como pequeñas gotas para formar una especie de llovizna y pueden usarse en dicha forma sin exigir el mantenimiento de temperaturas funcionales muy elevadas.

15

20

Preferentemente el tratamiento se lleva a cabo en un recinto que contenga al menos un depósito de sal disuelta a partir del cual se genera la llovizna citada.

25

La generación de la llovizna puede promoverse manteniendo el interior del recinto a presión reducida. Alternativamente o además, el depósito o depósitos de sal disuelta puede(n) agitarse para producir o promover la formación de la llovizna. La agitación de la sal disuelta es un medio muy efectivo para promover la dispersión de la sal en forma de pequeñas gotas.

30

La concentración de las gotas en la fase de vapor continuo puede controlarse fácilmente regulando la intensidad de la agitación.

Con preferencia se mantiene el cuerpo por encima de

387832



5

dicho depósito de sal disuelta y se recoge la llovizna a partir de la zona de tratamiento en una posición por encima del referido cuerpo. La corriente de llovizna puede mantenerse enteramente por convección o puede ser ayudada mediante una corriente de aire natural o forzada.

10

El depósito de sal disuelta puede ser agitado mediante un dispositivo mecánico, pero un medio simple y efectivo preferido para agitar la sal es burbujear gas a través de la misma, continua o intermitentemente. Ventajosamente se utiliza un gas para este fin que sirve asimismo otro propósito. Por ejemplo el gas puede servir como coadyuvante para promover la requerida difusión de iones.

15

La llovizna puede ser sometida en la zona de tratamiento a la acción de una o más corrientes transversales de gas con lo cual son retiradas las más diminutas de las gotas y la mayor parte de la fase de vapor de la llovizna, dejando tan solo las gotas de mayor tamaño para efectuar el contacto con el cuerpo en curso de tratamiento. El efecto de esta retirada de las gotas más pequeñas es promover aún más la uniformidad del tratamiento.

20

25

El tratamiento se lleva a cabo preferentemente de manera que tenga lugar un trueque iónico entre el cuerpo y las gotas del medio de tratamiento. El tratamiento es a veces más satisfactorio si no se inhibe la difusión de iones fuera del cuerpo en el medio de tratamiento y es una ventaja no tener que proporcionar un campo eléctrico para tal fin. No obstante, no se excluye del alcance del invento el uso de un campo eléctrico, ya sea directo o alterno, para influenciar el tratamiento, y el uso de dicho campo puede resultar beneficioso para promover ciertos efectos, por ejemplo para profundizar la penetración de iones en

30



6 ENE 1971

387832

el interior del cuerpo a partir del medio de tratamiento.

El invento puede aplicarse ventajosamente en un proceso de tratamiento en masa moviendo los cuerpos correspondientes consecutivamente uno por uno o en grupos dentro y fuera de la zona respectiva.

5

El invento es de importancia particular en el campo del denominado temple químico. En un tratamiento por temple químico, se hace penetrar la sustancia ionizada en el vidrio o cuerpo vitrocrystalino a partir de un medio de contacto y se controla la temperatura durante y después de dicha entrada de suerte que las capas exteriores del cuerpo son colocadas en un estado de tensión compresiva o extremadamente compresiva. De ordinario es importante tratar el cuerpo o la parte o partes respectivas en curso de templado lo más uniformemente posible o al menos evitar variaciones casuales e imprevistas en el tratamiento de una parte a otra del cuerpo.

10

15

Puede efectuarse un tratamiento de temple químico sobre un cuerpo vitrocrystalino siempre que una proporción suficiente de la superficie del cuerpo se forme mediante una fase o fases vítrea(s).

20

El invento puede ser empleado con muy buenos resultados en el temple químico de la totalidad o partes, por ejemplo los márgenes, de láminas de vidrio de composición ordinaria.

Por lo común el temple químico implica el reemplazamiento de iones del cuerpo por iones que se derivan del medio de tratamiento por contacto. Es posible por ejemplo crear tensiones compresivas sustituyendo los iones de las capas exteriores del cuerpo por iones que confieran un coeficiente más bajo de expansión térmica sobre dichas capas exteriores, a una temperatura suficientemente elevada y mantenida durante un tiempo suficiente-

25

30



ENE 1971

mente largo para que se produzca la relajación de la tensión, y
permitiendo a continuación que se enfríe el cuerpo. Como alter-
nativa, pueden crearse tensiones compresivas superficiales sus-
tituyendo los iones de las capas exteriores del cuerpo por iones
5 de mayor tamaño mientras las capas superficiales del cuerpo se
hallan a una temperatura elevada que sin embargo es demasiado
baja para permitir una relajación sustancial o al menos no com-
pleta de la tensión, en el curso del tiempo durante el cual se
mantiene dicha temperatura, siendo enfriado después el cuerpo a
10 temperatura normal de suerte que las tensiones inducidas sean
"congeladas". Además es posible inducir tensiones compresivas
superficiales haciendo que penetren los iones en el interior del
cuerpo a través de una superficie respectiva y a partir de un me-
dio de contacto bajo la influencia de un campo eléctrico. Este
15 movimiento de iones puede ser con o sin movimiento acompañante
o igual de iones desde el cuerpo al medio de contacto a través
de dicha superficie, según se emplee un campo de corriente eléc-
trica alterna o continua.

Aplicado al temple químico de un cuerpo, el invento
20 se realiza con preferencia utilizando un medio de tratamiento que
comprende una sal de metal alcalino de tal forma que se produce
un trueque de iones metálicos alcalinos entre el medio de trata-
miento y el cuerpo. Vidrios y fases vítreas de composición ordi-
naria pueden fortalecerse sensiblemente por medio de un trueque
25 de iones de metal alcalino.

Con preferencia el trueque térmico es un cambio de
iones de sodio en las capas superficiales del cuerpo por iones
de mayor tamaño, por ejemplo iones de potasio, que se derivan
del medio de tratamiento (por ejemplo nitrato potásico diluido)
30 siendo tales las condiciones de temperatura que se crean tuncio-

387832



30 H

5 nes compresivas en las referidas capas superficiales como resultado de la introducción de iones de mayor tamaño. La temperatura a la cual tiene lugar el trueque iónico es en este caso inferior a la temperatura a la cual puede producirse la relajación completa de la tensión en las capas superficiales del cuerpo en el tiempo disponible.

10 El trueque iónico necesario puede realizarse ventajosamente utilizando un medio de tratamiento que contenga nitrato potásico y carbonato potásico. La presencia del carbonato potásico promueve el proceso de trueque iónico.

15 En la realización de dicho proceso de trueque iónico es una ventaja burbujear dióxido de carbono a través de un depósito de sal disuelta a partir del cual se genera la llovizna. El dióxido de carbono sirve un doble propósito. No solamente agita la sal disuelta y arrastra sal potásica disuelta sino que también actúa como coadyuvante con lo cual se promueve el proceso de trueque iónico, por razón aún no conocida. Puede llevarse a cabo una modificación determinada del cuerpo tratado a una temperatura funcional inferior cuando se efectúa el trueque térmico en presencia de CO_2 , siendo más corto el periodo de tratamiento necesario para lograr un resultado determinado. Existe una ventaja en tener dióxido de carbono presente incluso si lo está solamente parte del periodo total durante el cual se produce el trueque iónico. En particular, es susceptible de obtenerse una ventaja por la presencia de dióxido de carbono durante solo una parte inicial de tal periodo total.

25 Puede usarse el gas CO_2 en tanto sea mezclado con un gas inerte tal como nitrógeno.

30 Alternativamente o además, el gas CO_2 puede mezclarse con aire. Esto posee el efecto de aumentar aún más la veloci-

387832



dad inicial de la difusión iónica.

5 El trueque iónico puede ser alternativamente un cambio de iones de sodio en las capas superficiales del cuerpo por iones que confieran un menor coeficiente de expansión térmica sobre tales capas, siendo tales las condiciones de temperatura que puede producirse sobre las mismas una relajación de tensión. Las referidas capas quedan después compresivamente tensadas cuando se enfría el cuerpo.

10 En este último tipo de tratamiento, puede usarse una sal de litio, por ejemplo nitrato de litio, como medio de tratamiento para tratar tal vidrio como vidrio ordinario de sosa-cal que contiene iones sódicos susceptibles de ser reemplazados por los iones de litio.

15 La sal de litio puede mezclarse con sal sódica a fin de reducir la temperatura funcional y evitar una concentración demasiado elevada de iones de litio.

20 Otro proceso de temple químico en el cual puede emplearse el invento es uno en donde se hacen penetrar iones de rubidio en el cuerpo a partir de una sal de rubidio de contacto tal como $RbNO_3$.

25 El invento puede emplearse también en otros tipos de proceso que impliquen la penetración en el cuerpo de sustancia(s) derivada(s) de un medio de contacto. Así, por ejemplo, el invento puede emplearse en un proceso en el cual una sustancia que modifica la apariencia del cuerpo, por ejemplo iones colorantes, penetra en el mismo a partir del medio de contacto que puede por ejemplo comprender $AgNO_3$ o $CuNO_3$ para proporcionar iones de plata o cobre.

30 Es posible utilizar un medio de tratamiento en forma de llovizna según el presente invento, no solamente en procesos

387832



JUN 21 1954

5 en los cuales tiene lugar la difusión iónica en el interior de un cuerpo de vidrio o material vitrocrystalino, sino también cuando el cuerpo que ha de tratarse es un cuerpo de material cerámico, siempre que se hallen presentes iones suficientes móviles a la temperatura del tratamiento en la superficie del material para permitir que las tensiones compresivas sean creadas o aumentadas por la referida difusión iónica.

10 El invento incluye un aparato para ser utilizado en modificar al menos parte de un cuerpo de vidrio o material vitrocrystalino mediante un procedimiento que implica la difusión de iones en al menos parte del cuerpo a partir de un medio de contacto, caracterizándose por el hecho de que el aparato comprende un recinto, medios para mantener un cuerpo en el interior del recinto, medios dentro del recinto para mantener un depósito de sal disuelta y medios para agitar dicha sal disuelta haciendo que la atmósfera del recinto se llene de una llovizna compuesta por pequeñas gotas de la citada sal disuelta.

15 Con preferencia los medios de agitación comprenden un dispositivo para burbujear gas a través de dicho depósito de sal disuelta en el recinto.

20 Preferentemente se disponen medios para extraer llovizna del interior del recinto continua o intermitentemente.

25 Ciertos aparatos susceptibles de ser utilizados en la realización del presente invento se ilustran en los planos esquemáticos que se acompañan, en los cuales:

las figs. 1 y 2 son secciones transversales de un aparato, siendo una sección perpendicular a la otra; y

la fig. 3 es un alzado en sección transversal de la parte inferior de otro aparato según el invento.

30 Refiriéndonos en primer lugar a las Figs. 1 y 2, la



387832

5 cámara de tratamiento posee una pared superior 1, una pared inferior 2, paredes laterales 3, 4 y paredes extremas 5, 6 que son verticalmente desplazables por un mecanismo parte del cual se indica en 7, para permitir que los artículos susceptibles de tratamiento sean llevados a la cámara a través de uno de sus extremos y retirados de la misma a través del otro. En la parte inferior de la cámara existen dos cavidades 8, 9 que retienen cantidades de sal disuelta tal como nitrato potásico. Un cilindro 10 con paletas radiales 11 gira en la cavidad 8 para mantener en la misma la sal disuelta en estado agitado. Un cilindro similar 12 con paletas 13 gira en la cavidad 9. Se mantiene en la cámara la temperatura necesaria por medio de un calentador de resistencia eléctrica 14. Una lámina de vidrio 15 u otro artículo susceptible de ser tratado es suspendida en el interior de la cámara por medio de un elemento de suspensión 16. Debido a la temperatura en la cámara y la continua agitación de la sal disuelta, el artículo se pone en contacto con la sal en forma de pequeñas gotas a modo de llovizna que llena por completo la cámara.

20 El aparato representado en la fig. 3 comprende una cámara hecha de acero resistente a la oxidación, representándose en la figura solamente la parte inferior respectiva. La pared inferior de la cámara se halla formada con dos cavidades 17, 18 situadas una a cada lado del plano vertical central en el cual se halla suspendida una lámina de vidrio 19 en el interior de la cámara. Un conducto 20 se encuentra dispuesto a lo largo de la parte inferior de la cámara y presenta tal configuración que dos partes del mismo se extiendan en sentido longitudinal y paralelo con respecto a las cavidades 17, 18. Cada una de estas dos partes del conducto 20 se halla provista de una serie de tubos de descarga 21, 22 distribuidos a lo largo de la misma. Los

25

30

387832



5

extremos libres de estos tubos de descarga penetran en el interior de las cavidades 17, 18. El conducto 20 comunica por medio de un conducto 23 con dos recipientes 24, 25 que retienen gas a presión el cual, cuando el aparato se halla en uso, es soplado a través de las cantidades de sal disuelta mantenidas en las cavidades 17, 18.

Los siguientes son ejemplos específicos de procedimientos según el invento:

Ejemplo 1

10

Una lámina de vidrio (15) y una pieza de menor tamaño del mismo vidrio fueron tratadas en el aparato representado en las figs. 1 y 2, teniendo el vidrio la siguiente composición en peso:

15

SiO ₂	69%
Na ₂ O	12%
CaO	10%
MgO	3%
Al ₂ O ₃	6%

20

La lámina de vidrio media 1,20 m x 1,00 m x 0,005 m en tanto que la muestra de menor tamaño media 20 cm x 3 cm x 0,005 m.

Las cavidades 8, 9 se llenaron de nitrato potásico.

25

La temperatura en el interior de la cámara se mantuvo a 475° C por 25 horas y durante este tiempo se hicieron girar los cilindros 10, 12 a 30 r.p.m. para agitar el nitrato potásico disuelto en las cavidades 8, 9. Como consecuencia de la temperatura en la cámara y la agitación de la sal disuelta, se mantuvo dicha cámara llena de una llovizna compuesta por pequeñas gotas de nitrato potásico disuelto.

30

Al oabo del periodo de tratamiento de 25 horas, fue levantada la pared 6 y la lámina de vidrio 15 y la muestra pequeña

387832



5 fueron transportadas a un compartimiento de refrigeración (no re-
presentado). Se comprobó que el vidrio mostraba una resistencia
a la rotura por flexión correspondiente a una resistencia tensil
de 65 kg/mm². En diferentes lugares se midió también la pre-
tensión tensil del vidrio en el plano medio de la muestra peque-
ña en términos de retardación de birrefringencia óptica.

10 La retardación óptica de la luz por birrefringencia
es un fenómeno bien conocido y se utiliza en el estudio fotoelás-
tico de tensiones en el vidrio y otros materiales. Cuando se di-
rige un rayo de luz sobre una superficie marginal de una lámina
de vidrio templado paralela a las superficies respectivas, el
rayo incidente se separa en dos rayos polarizados que progresan
en la misma dirección, pero poseen vectores eléctricos en planos
diferentes; el vector eléctrico de un rayo se extiende en un pla-
no paralelo respecto a las superficies de la lámina mientras que
15 el vector eléctrico del segundo rayo se halla en un plano perpen-
dicular a dichas superficies. No existen prácticamente tensiones
en planos perpendiculares a las superficies de las láminas, de
suerte que el segundo rayo no se retarda sensiblemente. La retar-
dación de uno de los rayos polarizados con respecto al otro cuan-
do ambos abandonan la lámina es una medida de las tensiones en
20 ésta paralelas con respecto a sus superficies.

25 Esta retardación relativa puede expresarse como una
diferencia en la distancia atravesada por los rayos en el momento
en que el rayo sensiblemente no retardado abandona el vidrio y es-
ta retardación es proporcional a la magnitud de las tensiones en
la lámina de vidrio paralelas con respecto a sus superficies.

30 Se efectuaron diez y nueve diferentes medidas de re-
tardación por birrefringencia correspondientes a diez y nueve pun-
tos diferentes de incidencia de la luz sobre una superficie margi-

387832



JUL 1952

5

nal del vidrio, colocados a intervalos de 1 cm a lo largo de dicha superficie marginal. Los diez y nueve valores mostraron una desviación standard relativa en cuanto a tensión de un 1%. La desviación standard relativa se obtiene tomando los cuadrados de las diferencias entre cada medida y el valor medio de éstas, sumando estos cuadrados y dividiendo esta suma por el número de medidas, sacando la raíz de dicho valor, y dividiendo finalmente por el valor medio de las medidas.

10

En una prueba comparativa, una lámina y una pequeña muestra del mismo vidrio y dimensiones fueron sumergidas en un baño de KNO_3 a 475°C durante el mismo periodo de tratamiento (25 horas). En este método de tratamiento, para obtener tensiones comparables, fue necesario utilizar veinte veces la cantidad de nitrato potásico que se usó en el Ejemplo anterior según el invento y se determinó la desviación standard relativa en cuanto a tensión mediante una serie similar de diez y nueve medidas, siendo de un 4%.

15

20

En otra prueba comparativa, una muestra y lámina idénticas fueron químicamente templadas rociando el vidrio durante el mismo periodo de tratamiento con nitrato potásico disuelto a 475°C . La sal disuelta se deslizó continuamente a lo largo de las superficies del vidrio y fue recogida y reciclada mediante un sistema de bombeo. La cantidad de nitrato potásico necesaria para este tratamiento fue de tres veces la cantidad utilizada en el Ejemplo anterior según el invento y la desviación standard relativa en cuanto a tensión, determinada por una serie similar de medidas de retardación por birrefringencia (19), fue de un 2%.

25

30

Trabajando según el Ejemplo anterior del invento, fue lograda por ende una combinación de ventajas. El tratamiento de temple precisó menos sal disuelta, no hubo equipo de bombeo y por

387832



consiguiente no se plantearon problemas de corrosión, y el temple fue más uniforme, según se observará mediante una comparación de los valores de las medidas de retardación por birrefringencia determinados por diferentes posiciones del rayo de luz incidente.

5

Ejemplo 2

Una lámina de vidrio de ventana con la siguiente composición en peso:

	SiO ₂	72%
10	Na ₂ O	14,2%
	CaO	8,1%
	MgO	4,5%
	Al ₂ O ₃	1,2%

y midiendo 1,8 m x 0,9 m x 0,003 m fue caldeada a una temperatura de 470°C y suspendida en un plano vertical en un aparato como el representado en la fig. 3, estando el borde inferior de la lámina 30 cm por encima del fondo de la cámara de tratamiento. Cada una de las cavidades 17, 18 media 180 cm x 15 cm en la parte superior respectiva, siendo el fondo de 12 cm. Cada una de las partes del conducto 20 que se deslizaba en sentido paralelo con respecto al plano de la lámina de vidrio tenía diez y siete tubos de descarga 21 o 22 que se hallaban uniformemente espaciados a lo largo de la extensión de la correspondiente cavidad y se extendían a una profundidad de 10 cm en el interior de cada cavidad.

Una mezcla de aire y CO₂ en una proporción de volumen de 3:1 fue soplada a través de los tubos a partir de los recipientes 24, 25, siendo la cantidad total de gas que se deslizó a través de los treinta y cuatro tubos de 300 litros por minuto. Debido a la temperatura en la cámara y el burbujeo del gas a través del nitrato potásico disuelto contenido en las cavidades 17, 18, se mantuvo

15

20

25

30



387832

5 la cámara llena de una llovizna compuesta por finas gotas del nitrato potásico. La inclinación de la pared inferior de la cámara de tratamiento hizo que el nitrato potásico condensado sobre dicha pared inferior se deslizase de nuevo al interior de las cavidades.

10 Se continuó el tratamiento por 19 horas durante cuyo periodo se mantuvo la temperatura de la sal disuelta y la lámina de vidrio a 490° C. Una pieza de muestra del mismo vidrio, que medía 20 cm x 3 cm x 0,003 m, fue sometida al mismo tratamiento simultáneamente con la lámina de vidrio.

15 Se comprobó que como resultado del tratamiento el vidrio tenía una resistencia a la rotura por flexión correspondiente a una resistencia tensil de 53 kg/mm² y la desviación standard relativa en cuanto a tensión, determinada por una serie de diez y nueve medidas de retardación por birrefringencia sobre la pequeña muestra del mismo modo que en el Ejemplo 1, fue de un 1%.

20 En una prueba comparativa, una muestra idéntica del mismo vidrio fue sometida a temple químico mediante inmersión en un baño de nitrato potásico disuelto a la misma temperatura y durante el mismo periodo de tiempo mientras se soplabá una mezcla de aire y CO₂ a través del baño de sal disuelta. Se efectuó una serie similar de medidas de retardación por birrefringencia y se comprobó que el cuadrado medio de raíz correspondiente era de 5%. Esto mostró que la uniformidad del tratamiento de temple había resultado apreciablemente menos satisfactoria que trabajando de acuerdo con el anterior Ejemplo 2 según el invento.

25 Ejemplo 3

Una lámina de material vitrocrystalino formada a partir de una hoja de la siguiente composición en peso:

30

SiO₂

48%

387832



30 JUN 1971

Al_2O_3	32%
Na_2O	10%
CaO	2%
TiO_2	8%

5 y que medía 30 cm x 50 cm x 0,1 fue tratada en un aparato como el representado en la fig. 3, pero de menores dimensiones que el utilizado en el Ejemplo 2. La hoja de material vitrocrystalino fue tratada junto con una pieza de muestra del mismo material que medía 20 cm x 3 cm x 0,1 cm que fue igualmente sustentada en un plano vertical en la cámara de tratamiento.

10 Las cavidades 17, 18 fueron llenadas con una mezcla compuesta por 10% en peso de $LiNO_3$ y 90% en peso de $NaNO_3$. El periodo de tratamiento fue de 20 minutos, durante cuyo tiempo se mantuvieron la mezcla de sal y la lámina y pieza de muestra de material vitrocrystalino a $590^{\circ}C$.

15 La pre-tensión de la muestra fue determinada en diez y nueve lugares diferentes situados a intervalos de 1 cm a lo largo de una superficie de la muestra, utilizando un epipolarímetro. La muestra no era suficientemente transparente en sus capas centrales como para permitir que se tomara la medida de retardación por birrefringencia relativa en el plano medio de la lámina. La desviación standard relativa en cuanto a tensión, determinada a partir de diez y nueve mediciones, fue de un 2%.

20 En una prueba comparativa, una mezcla idéntica de nitratos fue rociada a la misma temperatura contra una lámina y muestra idénticas de material vitrocrystalino, permitiendo que el medio disuelto se deslizara a lo largo de sus superficies. La desviación standard relativa en cuanto a tensión, determinada a partir de una serie similar de diez y nueve medidas, fue de 4,5% y fue necesario usar tres veces la cantidad de medio disuelto que

30



387832

en la prueba anterior según el invento.

5 Se realizaron otras pruebas comparativas utilizando una mezcla de sales compuesta por 55% en peso de NaCl y 45% en peso de LiNO_3 a 575°C . Una de estas pruebas fue llevada a cabo en un aparato como el usado en el anterior Ejemplo según el invento, en tanto que en la otra prueba la mezcla de sales fue rociada contra las superficies de la muestra dejando que se deslizara a lo largo de las mismas. La desviación standard relativa en cuanto a tensión, determinada sobre la base de diez y nueve 10 mediciones utilizando un epipolarímetro, fue de 2,5% para la muestra tratada según el invento y de 4% para la otra muestra. En otra prueba comparativa, se sumergió una muestra idéntica en un baño compuesto por la misma mezcla de sales de NaCl y LiNO_3 . La variación standard relativa determinada para esta muestra tratada fue de un 6%. 15

Ejemplo 4

Una lámina de material vitrocrystalino formada a partir de una hoja de la siguiente composición en peso:

20	SiO_2	63%
	Al_2O_3	24%
	LiO_2	5%
	TiO_2	5%
	CaO	1,5%
	F	0,5%

25 que media 30 cm x 30 cm x 1,0 cm fue tratada en un aparato como el utilizado en el Ejemplo 1 pero de menores dimensiones. Las cavidades 8, 9 fueron llenadas con una mezcla de sal compuesta por 50% en peso de NaCl y 50% en peso de MgCl_2 y el tratamiento fue llevado a cabo a 570°C . Se hicieron girar continuamente los cilindros 10 y 12 para agitar los baños de sales disueltas a finde 30

387832



generar una llovizna compuesta por pequeñas gotas de la sal disuelta. La lámina fue tratada junto con una pieza de muestra del mismo material vitrocristalino, que medía 20 cm x 3 cm x 1,0 cm, por un periodo de una hora.

5 La lámina tratada tenía una resistencia a la rotura por flexión correspondiente a la resistencia tensil de 56 kg/mm².

Las tensiones compresivas de la muestra fueron medidas en diez y nueve lugares diferentes por medio de un epipolarímetro. La desviación standard relativa en las tensiones compresivas a través de la muestra fue de 2,8%.

10 En una prueba comparativa, fue tratada una muestra idéntica a la misma temperatura y por el mismo periodo de tiempo mediante inmersión en un baño de la mezcla de sal disuelta. La muestra tratada mostró una desviación standard relativa en cuanto a tensión compresiva de un 7%.

15 Ejemplo 5

Copas de cristal fabricadas de vidrio de borosilicato de sosa de la siguiente composición en peso:

20	SiO ₂	60%
	Na ₂ O	12%
	CaO	10%
	MgO	6%
	B ₂ O ₃	6%
	Al ₂ O ₃	5%
25	P ₂ O ₅	1%

30 y con un grueso de pared de 5 mm fueron suspendidas en una cámara de tratamiento con las copas orientadas hacia abajo. Las copas fueron tratadas en la cámara junto con una pieza de muestra de vidrio de la misma composición que medía 20 cm x 3 cm x 0,5 cm, suspendiéndose la muestra en un plano vertical.

387832



5 En el fondo de la cámara de tratamiento había un depósito de sal disuelta compuesto por una mezcla de 20% en peso de AgBr y 80% en peso de Ag_2SO_4 mantenida a una temperatura de $540^{\circ}C$. Fue soplado aire en el interior del depósito a fin de generar una llovizna compuesta por pequeñas gotas de las sales disueltas. Se continuó el tratamiento durante 2 horas.

10 Como resultado del tratamiento, las copas y la muestra adquirieron una coloración amarilla. El coeficiente de absorción de la muestra, con respecto a la luz dirigida a través del grueso de la misma, fue medido en diez y nueve lugares a través de la muestra. La desviación standard relativa en coeficiente de absorción fue de un 4%.

15 En una prueba comparativa, una copa y una muestra idénticas fueron rociadas con la misma mezcla de sal y a la misma temperatura durante el mismo período de tratamiento, en presencia de aire. La desviación standard relativa, basada en diez y nueve mediciones similares, fue en este caso de un 7%.

Ejemplo 6

20 Una lámina de vidrio de la siguiente composición en peso:

25	SiO_2	69%
	Na_2O	12%
	CaO	10%
	Al_2O_3	6%
	MgO	3%

30 y midiendo 40 cm x 80 cm x 0,6 cm fue suspendida junto con una pieza de muestra del mismo vidrio que medía 20 cm x 3 cm x 0,6 cm, en un aparato similar al utilizado en el Ejemplo 1. Las cavidades del fondo de la cámara de tratamiento fueron llenadas con nitrato potásico a $480^{\circ}C$ que contenía 0,5% en peso de K_2CO_3 y la

387832



30 JUN 1971

mezcla de sal disuelta fue continuamente agitada para mantener la cámara llena de una llovizna compuesta por pequeñas gotas de las sales disueltas. Una corriente de aire fue soplada a lo largo de las superficies de la hoja, siendo la velocidad de este

5 aire suficiente para arrastrar las más pequeñas de las gotas de sal disuelta así como la fase de vapor, dejando únicamente las gotas de mayor tamaño de sal disuelta en contacto con el vidrio. El examen de la muestra tratada mostró que la tensión compresiva del vidrio era particularmente uniforme desde una posición a otra

10 de la muestra. La desviación standard relativa en cuanto a tensión, determinada sobre la base de diez y nueve medidas por medio de un epipolarímetro, fue solamente de 0,5%. Una prueba comparativa sobre una muestra idéntica fue llevada a cabo, igual a la prueba descrita con la excepción de que la corriente de aire

15 fue omitida. En este caso la desviación standard relativa en cuanto a tensión, determinada sobre la base de una serie idéntica de medidas, fue de 1,5%. En otra prueba comparativa, una muestra idéntica fue tratada a la misma temperatura con la misma mezcla de sal pero rociando ésta sobre la muestra. En este caso la tensión superficial compresiva de la muestra fue menos uniforme,

20 siendo la desviación standard relativa en cuanto a tensión de 3%.

Ejemplo 7

Una lámina de vidrio fue tratada en una densa llovizna de pequeñas gotas de KNO_3 , teniendo la siguiente composición:

25	SiO_2	69%
	Na_2O	12%
	MgO	7%
	CaO	6%
	Al_2O_3	6%

30 y con unas medidas de 30 cm x 30 cm x 0,4 cm, es suspendida en una

387832



30 ENE 1971

5 densa llovizna de pequeñas gotas de KNO_3 creada por cuatro rociadores o atomizadores, situados cerca de las cuatro esquinas de la cámara de tratamiento que es de forma rectangular. Se forma una llovizna en cada esquina, que se difunde en la cámara en dirección a la lámina de vidrio.

10 El fondo de la cámara está formado por cuatro planchas inclinadas triangulares que permiten que el líquido caído fluya en dirección a una evacuación en el centro respectivo. Esta evacuación comunica por medio de cuatro tubos que conducen el líquido por debajo de la cámara hacia los rociadores. Estos trabajan por medio de aire comprimido que pasa a través de la KNO_3 disuelta y que sale luego a través de un orificio dispuesto en una de las paredes laterales de la cámara.

15 La lámina de vidrio, suspendida en el centro de la cámara, justamente por encima de la evacuación de KNO_3 , es por ende puesta en contacto con las gotas de llovizna, formada por los cuatro atomizadores.

20 La sal KNO_3 utilizada se hallaba a una temperatura de 490°C . La lámina y una muestra de 20 cm x 3 cm fueron colocadas en la llovizna de pequeñas gotas durante 20 horas.

Se midió la dispersión de las tensiones creadas sobre la superficie de la muestra de 20 cm x 3. La desviación relativa standard de las 19 mediciones fue de un 1%.

25 Fue repetida la misma prueba con una proyección de chorros continuos de KNO_3 a lo largo de las superficies de la lámina y de la muestra. En este caso, se utilizó cincuenta veces más KNO_3 . La desviación standard relativa de las tensiones fue de 2,5%.

Ejemplo 8

30 Una lámina de vidrio del mismo tamaño y composición



387832

que la utilizada en el Ejemplo 7 fue tratada junto con una pequeña muestra del mismo vidrio que media 20 cm x 3 cm x 0,4 cm en un aparato con el usado en el Ejemplo 2, pero de menores dimensiones. Las cavidades 17, 18 fueron llenadas con CaNO_3 a 470°C .

5 Una mezcla de CO_2 y aire en una proporción en volumen de 1:2 fue soplada a través de la sal disuelta en una relación de 20 litros por minuto y por tubo de descarga. Se continuó el tratamiento durante 24 horas.

10 Mediante este tratamiento la hoja de vidrio adquirió una resistencia a la rotura por flexión correspondiente a una resistencia tensil del orden de 150 kg/mm².

La desviación standard relativa en cuanto a tensión determinada a partir de mediciones efectuadas en diez y nueve lugares diferentes sobre la pequeña muestra, fue de un 2%.

15 En una prueba comparativa, se dirigieron chorros continuos de CaNO_3 a 470°C a lo largo de la lámina y de la muestra durante el mismo periodo de tiempo. En este caso la desviación standard relativa en cuanto a tensión determinada sobre la base de diez y nueve medidas similares, fue de 3,5%.

20 Ejemplo 9

Una lámina de vidrio de idéntica composición que la utilizada en el Ejemplo 7 fue tratada en la cámara descrita en dicho ejemplo. A cada lado de la lámina y de la muestra de 20 cm x 3 cm, fueron colocados electrodos perforados a una distancia de 4 cm de la lámina. Se practicaron en los electrodos orificios de 0,5 cm de diámetro; permitieron un buen contacto de la llovizna de KNO_3 con la lámina y la muestra. Se aplicó un campo eléctrico continuo entre los electrodos por medio de un potencial de 1000 voltios. El tratamiento duró 10 minutos. Se midió la dispersión de las tensiones creadas en la superficie de la muestra de 20 cm x

25

30

387832



30 MAR 1917

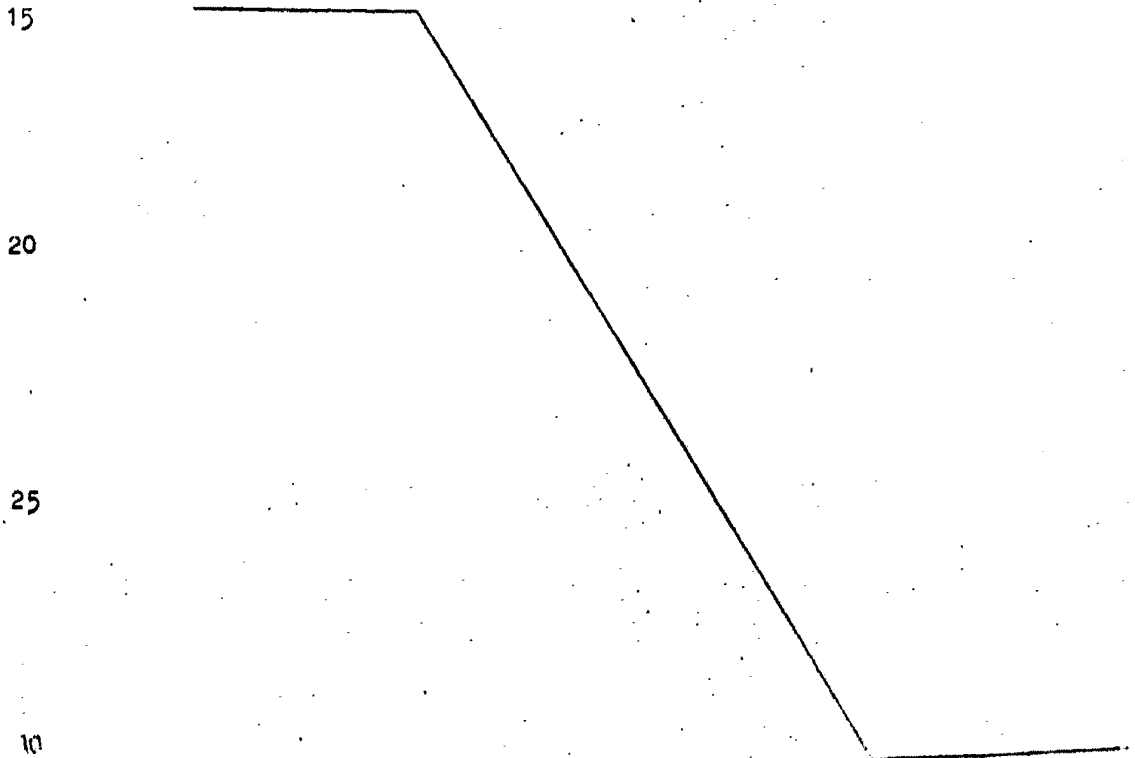
3 cm. La desviación standard relativa fue de un 2%.

Se repitió la misma prueba con una proyección continua de chorros de KNO_3 a lo largo de las superficies de la lámina y de la muestra. En este caso se necesitó veinte veces la cantidad de sal y se observó una desviación standard relativa de 3,5%.

En otra prueba, fue aplicado un campo de corriente eléctrica alterna de 150 voltios por cm y de una frecuencia de 9 ciclos por hora.

En este caso fue observada una desviación standard relativa de un 5% para un tratamiento por una llovizna de finas gotas, y de un 11% para un tratamiento por chorro continuo.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



387832



30 JUN 1954

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento y su correspondiente aparato para modificar al menos una propiedad de al menos una parte de un cuerpo de vidrio o material vitrocristalino como resultado de la difusión de iones en el interior de al menos una parte del cuerpo a partir de un medio de contacto, caracterizado el procedimiento por el hecho de que dicho medio es en forma de pequeñas gotas que constituyen una especie de llovizna.

10

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el medio de tratamiento en contacto con el cuerpo es renovado continuamente.

15

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que el medio de tratamiento se extrae continuamente de una zona en la cual es tratado el cuerpo y tal medio extraído es reciclado.

20

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que dicho medio es anhidro y se encuentra a una temperatura superior a 100°C.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que dicho medio comprende al menos una sal metálica.

25

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que dicho medio comprende al menos una sal de metal alcalino.

7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el cuerpo se coloca en un recinto que contiene al menos un depósito de dicho medio a partir del cual se genera la llovizna.

30

8. Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que el interior de dicho recinto se man-

ME



30 JUL 1971

tiene a presión reducida.

9. Un procedimiento según las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado por el hecho de que dicho depósito o depósitos de medio es o son agitados para promover la formación de la llovizna.

5

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que se burbujea gas a través de dicho(s) depósito o depósitos.

10

11. Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que dicho gas sirve a modo de coadyuvante que promueve la difusión de iones.

15

12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que las gotas de menor tamaño son arrastradas fuera de la llovizna que se halla en contacto con el cuerpo por medio de una corriente transversal de gas.

20

13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se produce un trueque iónico entre el cuerpo y las gotas del medio de tratamiento contenidas en dicha llovizna.

25

14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que son tales la naturaleza de los iones que se difunden en el interior de dicho cuerpo y la temperatura a la cual se efectúa el tratamiento que se crean tensiones superficiales compresivas en dicho cuerpo en el curso de dicha difusión o posteriormente cuando éste se enfría.

30

15. Un procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por el hecho de que los iones de las capas exteriores del cuerpo son sustituidos por iones que confieren un menor coeficiente de expansión térmica sobre tales capas exteriores, produ-

ME

387832



30 ENE

ciéndose tal sustitución de iones a una temperatura suficiente-
mente elevada y mantenida durante un tiempo suficientemente lar-
go para que se produzca la relajación de tensión en dicho cuerpo.

5 16. Un procedimiento según la reivindicación 15, carac-
terizado por el hecho de que los iones de sodio de las capas exte-
riores del cuerpo son sustituidos por iones de litio.

10 17. Un procedimiento según la reivindicación 14, carac-
terizado por el hecho de que los iones de las capas exteriores del
cuerpo son sustituidos por iones de mayor tamaño mientras dichas
capas exteriores se hallan a una temperatura elevada que no obs-
tante es demasiado baja como para permitir que se produzca una re-
lajación completa de tensión en el periodo de tiempo durante el
cual se mantiene tal temperatura después de lo cual se enfría di-
cho cuerpo de suerte que las tensiones superficiales compresivas
15 resultantes del trueque iónico quedan congeladas.

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, carac-
terizado por el hecho de que los iones de sodio de las capas exte-
riores del cuerpo son sustituidos por iones de potasio.

20 19. Un procedimiento según la reivindicación 18, carac-
terizado por el hecho de que dicho medio de tratamiento comprende
una mezcla de nitrato potásico disuelto y carbonato potásico di-
suelto.

25 20. Un procedimiento según cualquiera de las reivindi-
caciones 17 a 19, caracterizado por el hecho de que la llovizna
es generada a partir de un depósito del medio de tratamiento a
través del cual se burbujea dióxido de carbono.

21. Un procedimiento según la reivindicación 20, carac-
terizado por el hecho de que se burbujea una mezcla de dióxido de
carbono y aire a través de dicho depósito de medio.

30 22. Un procedimiento según cualquiera de las reivindi-

ME

387832



30 FEB 1971

saciones 1 a 13, caracterizado por el hecho de que dichos iones que se difunden en el interior de dicho cuerpo sirven para alterar su color.

5 23. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la difusión de iones tiene lugar bajo la influencia de un campo eléctrico.

10 24. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que dicho cuerpo es un cuerpo de vidrio de composición ordinaria.

25. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que dicho cuerpo presenta la forma de una lámina.

15 26. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que dicho cuerpo presenta la forma de un artículo hueco.

20 27. Aparato para llevar a cabo el procedimiento de las Reivindicaciones 1 a 26, caracterizado por el hecho de que el aparato comprende un recinto, medios para mantener un cuerpo en el interior del recinto, medios dentro del recinto para mantener un depósito de sal disuelta y medios para agitar esta y hacer que la atmósfera del recinto se llene de una llovizna compuesta por pequeñas gotas de dicha sal disuelta.

25 28. Aparato según la reivindicación 27, caracterizado por el hecho de que dichos medios de agitación comprenden un dispositivo para burbujear gas a través de dicho depósito de sal disuelta en dicho recinto.

30 29. Aparato según las reivindicaciones 27 o 28, caracterizado por el hecho de que se disponen medios para sacar la llovizna desde el interior de dicho recinto continua o intermi-

ME

387832



30

tentamente.

30. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO Y SU CORRESPONDIENTE APARATO PARA MODIFICAR AL MENOS UNA PROPIEDAD DE AL MENOS UNA PARTE DE UN CUERPO DE VIDRIO O MATERIAL VITROCRI-
5 TALINO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintinueve páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

10

Madrid, 30 Enero 1971

BERNARDO UNGRIA

P. E.

15

20

25

MCE

30

POOR QUALITY

387832

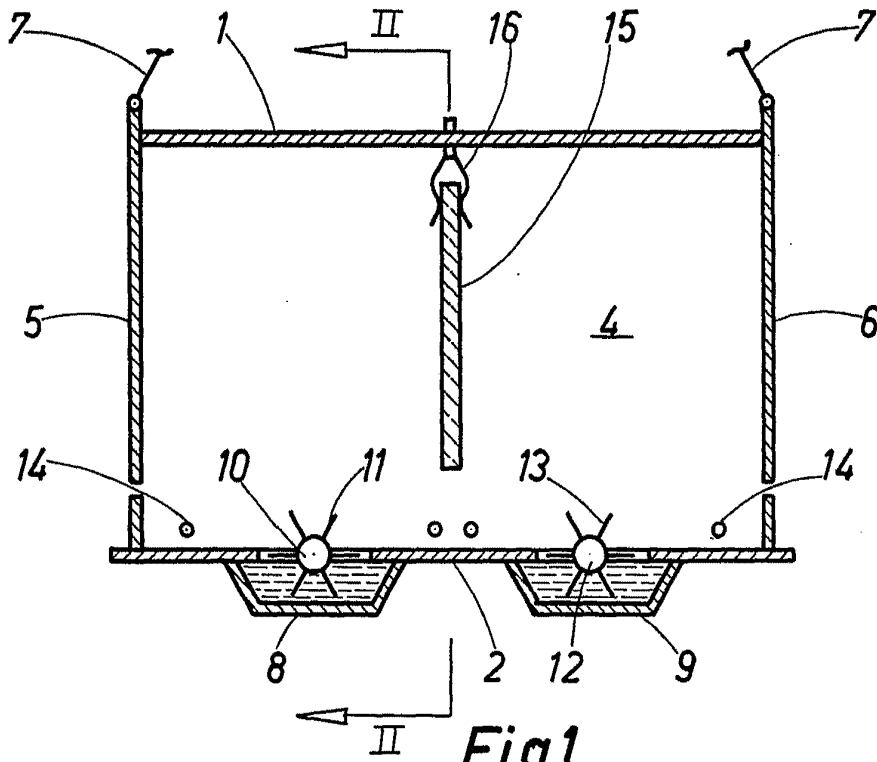


Fig. 1.

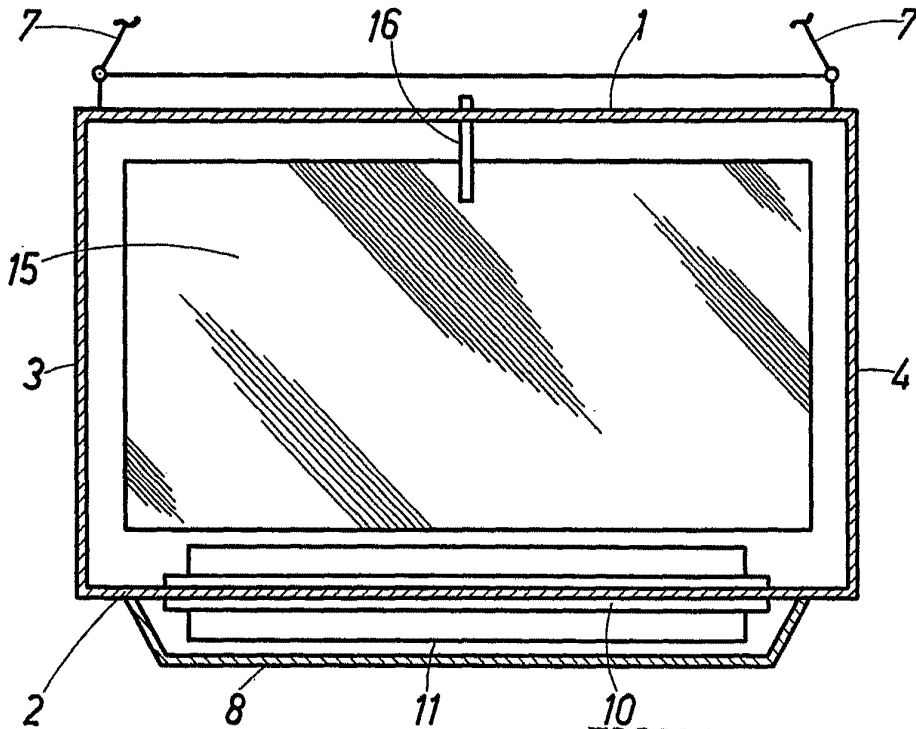


Fig. 2.

ESCALA VARIABLE

MADRID, 30 DE eneño DE 19. 71

BERNARDO UNGRÍA

P. P.

387832

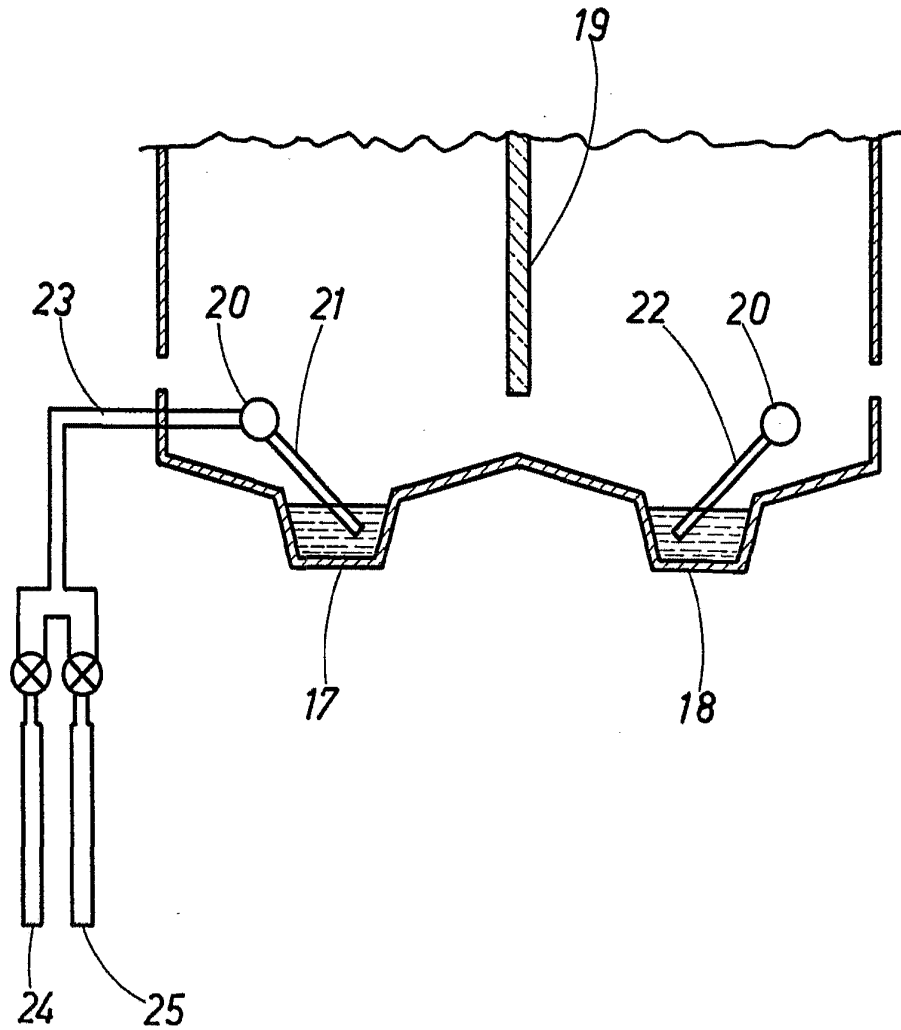


Fig.3.

ESCALA VARIABLE
MADRID, 30 DE enero DE 1971
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Bernardo Ungría'.