

388287



15

388287

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C03</u>
SUBCLASE <u>C</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN
ESPAÑA A FAVOR DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE, 62
Boulevard Victor Hugo.

S o b r e

PROCEDIMIENTO DE REFUERZO Y DE COLORACION DEL VIDRIO
POR VIA QUIMICA.



Se han hecho ya tentativas para obtener por
via quimica, simultaneamente, una coloración del vi-
drio y el refuerzo de sus propiedades mecánicas, su-
mergiendo el vidrio a una temperatura ligeramente in-
5.- ferior al punto de transformación, en un baño de sa-
les minerales que contienen a la vez iones, tales co-
mo iones plata susceptibles de colorear el vidrio, e
iones tales, como los iones potasio, susceptibles de
reforzar mecanicamente el vidrio cuando éste es, por
10.- ejemplo, un vidrio sodo-cálcico.

De hecho, se comprueba que los dos efectos
a saber: la coloración y el refuerzo, se oponen, es
decir que si el baño mixto de tratamiento, por ejem-
plo, a base de iones plata y potasio, contiene muy
15.- poca plata (menos del 0,5%), se obtiene un refuerzo
apreciable de las propiedades mecánicas pero una co-
loración irrisoria, mientras que para una cantidad
mayor de iones plata la coloración resulta interesan-
te, pero es el refuerzo mecánico el que entonces es
20.- netamente insuficiente para las necesidades industria-
les.

Esta imposibilidad de obtener a la vez un
refuerzo de las propiedades mecánicas y una coloración
satisfactoria mediante un único baño mixto de tratamien-
25.- to, sigue en pie incluso cuando se intenta actuar sobre
la duración del tratamiento o sobre su temperatura. A-
demás en tal tratamiento simultáneo de refuerzo y de
coloración, no existe la posibilidad de regular el te-
ñido a la intensidad deseada.

30.- La presente invención tiene por objeto un



5.- procedimiento que permite obtener, a la vez, por via química, una coloración del vidrio y un refuerzo importante de sus propiedades mecánicas, satisfactorios para las aplicaciones industriales y que asegura al mismo tiempo la posibilidad de ajuste de la pureza e intensidad de la coloración deseada.

10.- El procedimiento según la invención consiste en sumergir, en primer lugar, el vidrio en un baño de sal fundida que contenga iones plata, a una temperatura suficiente para asegurar la penetración de los iones plata en el vidrio, y en sumergir, a continuación, el vidrio en un segundo baño de tratamiento, constituido por una sal fundida que contenga iones mayores que los iones de metales alcalinos del vidrio base, siendo efectuado este último tratamiento a una temperatura suficiente para asegurar la penetración de los iones contenidos en el baño de sal fundida, en el vidrio, siendo sin embargo, esta temperatura inferior a la temperatura de transformación del vidrio.

15.-
20.- La Solicitante ha comprobado en efecto que en estas condiciones, los iones plata, en el curso del tratamiento en el primer baño, penetran en el vidrio hasta una profundidad importante, permaneciendo en gran parte en estado de iones no coloreados y que en el curso del tratamiento ulterior, en el segundo baño, los iones tales como K^+ , mayores que los iones alcalinos del vidrio, penetran en el vidrio confiriéndole el refuerzo habitual y, que además, la coloración se desarrolla por reducción de los iones plata presentes y
30.- formación de centros coloreados por cristalización de



15

partículas coloidales de plata.

5.- Este resultado es particularmente sorprendente, dado que se observa utilizando por ejemplo, como agente de refuerzo, en el segundo baño, nitrato de potasio que es un oxidante.

10.- Una ventaja importante del procedimiento según la invención reside en el hecho de que el baño utilizado para el primer tratamiento (denominado a continuación, en abreviatura "tratamiento de coloración" aunque no produzca una coloración real sino solamente una coloración latente que se desarrollará en el curso del segundo tratamiento) puede no contener más que una proporción relativamente pequeña de sal de plata, del orden de algunas centésimas, pudiendo
15.- ventajosamente elegirse como sal de plata, el nitrato. Bien entendido que la intensidad de la coloración obtenida es función de la cantidad de sal de plata contenida en el baño. El resto del baño de "coloración" no constituye más que un vehículo que puede ser una
20.- sal fundida cualquiera, tal como en especial nitrato de sodio o nitrato de potasio, esta sal no desempeña en esta fase ningún papel: ni en la coloración ni en el refuerzo.

25.- La duración necesaria del tratamiento preliminar de "coloración" es muy variable según el teñido deseado, y es precisamente variando esta duración (que puede oscilar de algunos minutos a algunas horas) como puede regular la coloración final del vidrio reforzado que se obtendrá al término de la segunda fase del procedimiento. La coloración es igualmente función de la
30.-



temperatura del tratamiento preliminar, la cual puede variar entre 300 y 450°C, por ejemplo.

5.- La segunda fase del procedimiento (que se denominará en lo sucesivo "tratamiento de refuerzo") es igualmente de duración y de temperatura variables según el grado de refuerzo deseado. Esta duración y esta temperatura corresponden a las duraciones y a las temperaturas usuales de tratamiento, necesarias para conducir a un grado de refuerzo dado, por vía química sin coloración.

10.- En los ensayos expuestos a continuación, que conciernen al vidrio sílico-sodo-cálcico de composición corriente (vidrio plano), se utiliza como sal que aporta los iones plata, el nitrato de plata, y como vehículo para este nitrato de plata, nitrato de potasio, bien entendido que se hubiera podido utilizar igualmente nitrato de sodio ya que este vehiculo no desempeña, en esta fase del procedimiento, ningún papel en la coloración o en el refuerzo. Por otra parte, el baño de refuerzo es un baño de nitrato de potasio puro.

EJEMPLO 1.-

25.- Las muestras de vidrio plano, de dimensiones 120x 40 x 2 mm, se sumergen a 400°C en un baño de nitrato de potasio que contiene 1,5% de nitrato de plata, durante tiempos comprendidos entre 5 minutos y 2 horas, siendo sometidas a continuación estas muestras al tratamiento de refuerzo por inmersión en un baño de nitrato de potasio puro a 450°C durante tres días.

30.- A la salida del primer baño, las muestras



están muy debilmente coloreadas, siendo desarrollada esencialmente esta coloración en el curso del segundo tratamiento, los tintes obtenidos después del tratamiento de refuerzo son mucho más intensos y van del amarillo pálido a una coloración ambarina muy constante según la duración del tratamiento preliminar de "coloración" en el baño que contiene nitrato de plata.

El grado de refuerzo mecánico se aprecia por la medida de la tensión por extensión en el núcleo, de la compresión superficial, y de la tensión de rotura, que están indicadas en el cuadro siguiente.

Tiempo de permanencia en el 1 ^{er} baño.- (coloración)	Valor de la tensión de extensión en el núcleo.- (Kg/cm ²)	Valor de la compresión en la superficie.- (Kg/mm ²)	Valor de la tensión de rotura.- (Kg/mm ²)
1) 0 mm	110	28	34
2) 5	112	28	36
3) 10	115	28	36
4) 60	130	26,5	35
5) 120	127	26	33

20.-

La tensión de rotura se determina por flexión cilíndrica de las probetas.

Según se vé, por comparación con el ensayo testigo (Nº 1), se obtienen, desde el punto de vista de refuerzo mecánico, resultados análogos a los obtenidos sin tratamiento previo al nitrato de plata.

EJEMPLO 2

En otra serie de ensayos efectuados en condiciones similares a las del ejemplo 1, las muestras han sido estudiadas desde el punto de vista de su coloración

30.-



5.- ción. Según se ha dicho, se obtienen teñidos que van del amarillo muy pálido a un color ámbar muy intenso, según la duración elegida para efectuar el tratamiento de "coloración" en el baño que contiene nitrato de plata.

10.- La figura 1 adjunta, representa la curva de transmisión de cada una de las muestras coloreadas y reforzadas mecánicamente como en el ejemplo 1 (baño de NO_3K a 450°C durante tres días). En esta curva se han indicado en abcisas las longitudes de onda, expresadas en μ , estando expresados los porcentajes de transmisión en ordenadas.

La curva 1 se refiere a una muestra testigo que no ha sufrido ningún tratamiento de coloración.

15.- La curva 2 corresponde a una muestra que ha sido sumergida durante 5 minutos en un baño de coloración.

20.- La curva 3 corresponde a una muestra que ha sido sumergida durante 20 minutos en el baño de coloración.

25.- La curva 4 corresponde a una muestra sumergida durante 30 minutos en el baño de coloración, y las curvas 5 y 6 se refieren a muestras que han sido sumergidas respectivamente, durante una hora y tres horas, en el baño de coloración.

30.- Se ve, según las curvas de la figura 1, que cuanto más largo es el tratamiento de coloración, disminuye más la característica de transmisión de la muestra. Se observará por otra parte, que las curvas 5 y 6 están muy próximas en su origen e incluso se confun-



den para las longitudes de onda superiores a 550 μ aproximadamente, de manera que se puede deducir de ello que es inútil prolongar el tratamiento de coloración durante un tiempo superior a 1 hora.

5.-

EJEMPLO 3.-

Para una muestra que haya sufrido un pretratamiento de coloración durante una hora a 400° C en un baño de nitrato de potasio que contiene 1,5% de nitrato de plata, seguido de un tratamiento de refuer-

10.- zo durante tres días a 450° C en un baño de nitrato de potasio puro, se ha investigado la distribución de los tres elementos K, Na y Ag, en las capas superficiales del vidrio.

15.-

Esta distribución está expuesta en las curvas de la figura 2, En esta figura, la profundidad de penetración de cada ión está indicada en abcisas y el porcentaje correspondiente de cada uno de los iones considerados está indicado en ordenadas. La curva de trazo lleno se refiere al sodio. La curva de trazos se refiere al potasio y la curva de raya y punto se refiere a la plata.

20.-

Se comprueba, observando estas curvas, que en las capas superficiales, el sodio ha sido reemplazado casi totalmente por el potasio y la plata, siendo

25.- la sustitución, como era preciso esperar, cada vez menos/accentuada a medida que se penetra más profundamente en el vidrio. Se comprueba igualmente que el potasio fuertemente concentrado en las capas superficiales se encuentra también hasta aproximadamente 75 μ de profun-

30.- didad. Se vé que en el caso de tratamiento previo en



un baño que contiene nitrato de plata, el espesor de la capa en la cual el potasio ha penetrado, es mayor que el que tendría sin este tratamiento previo a la plata.

- 5.- En cuanto a la plata responsable de la coloración, se ve que penetra a una gran profundidad (hasta cerca de 240 μ), con un gran margen que se extiende hasta cerca de 150 μ que corresponde a casi un 3% de plata.
- 10.- Es igualmente interesante estudiar el grado de refuerzo obtenido por el procedimiento de la invención, por el aspecto de los perfiles de las tensiones de compresión observadas, en función de la profundidad. Las curvas correspondientes son las de las figuras 3 a 7, en las cuales se han indicado en abscisas los espesores en μ y en ordenadas las tensiones de compresión en Kg/mm^2 .
- 15.- La curva de la figura 3 se refiere a la muestra testigo, es decir, que no haya sufrido ningún
- 20.- tratamiento de coloración, sino solamente el tratamiento de refuerzo durante tres días, a 450° C en nitrato de potasio puro.
- 25.- La curva de la figura 4 se refiere a una muestra de igual composición que haya sufrido el mismo tratamiento de refuerzo que sucede a un tratamiento de coloración durante 10 minutos a 450° C en un baño con 1,5 % de nitrato de plata, siendo relativas las curvas de las figuras 5, 6 y 7 a muestras tratadas de forma similar pero con un tiempo de tratamiento de
- 30.- coloración, respectivamente de 30 minutos, 1 hora y



3 horas.

5.- Comparando estas diferentes curvas, se comprueba que en el caso de pretratamiento de coloración el espesor de la capa reforzada es siempre superior a la que corresponde en ausencia de todo tratamiento de coloración.

10.- Por otra parte, el espesor de la capa coloreada, mucho más importante que el de la capa reforzada, aumenta con la duración del tratamiento de coloración.

15.- En fin, se observa que el valor del máximo de la curva de tensiones está apenas afectado por el tratamiento de coloración, y permanece situado ligeramente por encima de 30 kg/mm^2 , salvo cuando el pretratamiento de coloración sobrepasa de una hora, pero como se ha visto la prolongación del tratamiento de coloración más allá de una hora, es poco interesante, siendo despreciable el exceso de coloración obtenido.

20.- Así, las curvas de las figuras 4, 5 y 6, comparadas con la curva de la muestra testigo no coloreada (fig. 3) ilustran claramente la ventaja del procedimiento de la invención, que es, permitir obtener la coloración del vidrio sin comprometer su refuerzo mecánico, lo que era prácticamente imposible antes de la invención. Además, las curvas de la figura 1 muestran que se puede regular al valor deseado, la intensidad de teñido del vidrio coloreado obtenido.

30.- Hay que hacer notar que, como todos los vidrios reforzados mecánicamente, los vidrios tratados según la invención tienen una gran resistencia a los



choques térmicos. Esta resistencia es comparable a la de los vidrios reforzados no teñidos, y permite abrir al vidrio tratado según la invención el campo de la vajilla culinaria.

- 5.- Bien entendido, no se saldrá del cuadro de la invención, modificando las condiciones particulares de los tratamientos sucesivos de coloración y de refuerzo con relación a lo que se ha dicho en los ejemplos que preceden, En particular, se puede utilizar, en el
- 10.- baño de coloración, nitrato de sodio en lugar de nitrato de potasio, como diluyente del nitrato de plata. Por otra parte, el tratamiento de refuerzo puede ser mucho más corto que el que ha sido utilizado en los ensayos anteriores. Con un tratamiento de refuerzo del
- 15.- orden de algunas horas, en nitrato de potasio puro, se pueden obtener vidrios coloreados que resistan bien al choque con la gravilla, lo que es interesante con miras a las aplicaciones de estos vidrios a las lunetas de automóviles.

20.- N O T A

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

- 1ª.- Procedimiento de refuerzo y de coloración del vidrio por vía química, caracterizado porque
- 25.- consistiendo este procedimiento en una primera fase, en sumergir el vidrio en un baño de sal fundida que contiene iones plata, a una temperatura suficiente para asegurar la penetración de los iones plata en el vidrio y, en una segunda fase, en sumergir el vidrio
- 30.- en un segundo baño de tratamiento constituido por una

hug

388287

15 FEB



- sal fundida que contiene iones mayores que los iones de los metales alcalinos del vidrio base, siendo efectuado este segundo tratamiento a una temperatura suficiente para asegurar la penetración de los iones contenidos en el baño de sal fundida en el vidrio, siendo esta temperatura, sin embargo, inferior a la temperatura de transformación del vidrio.
- 5.-
- 2ª.- Procedimiento de refuerzo y de coloración del vidrio por vía química según la reivindicación primera, caracterizado porque, para obtener la coloración final deseada del vidrio, se hacen variar el o los factores siguientes: porcentaje en plata del baño de coloración, duración del tratamiento en este baño, temperatura de este último.
- 10.-
- 3ª.- Procedimiento de refuerzo y de coloración del vidrio por vía química según la reivindicación primera, caracterizado porque el porcentaje en sal de plata del baño de coloración es pequeño y no excede de algunas centésimas.
- 15.-
- 4ª.- Procedimiento de refuerzo y de coloración del vidrio por vía química según la reivindicación tercera, caracterizado porque el baño de coloración comprende nitrato de plata y un diluyente que puede estar constituido por nitrato de potasio o nitrato de sodio.
- 20.-
- 5ª.- Procedimiento de refuerzo y de coloración del vidrio por vía química según la reivindicación primera, caracterizado porque la duración del tratamiento en el baño de coloración no excede de aproximadamente, 1 hora.
- 25.-
- 30.-

rej.



15 FEB

- 6^a.- Procedimiento de refuerzo y de coloración del vidrio por vía química, según la reivindicación primera, caracterizado porque la temperatura del baño de coloración está comprendida entre aproximadamente 300 y 450° C.
- 5.-
- 7^a.- Procedimiento de refuerzo y de coloración del vidrio por vía química según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, aplicada en particular a los vidrios sílico-sodo-cálcicos, caracterizado porque el baño de refuerzo está constituido por nitrato de potasio.
- 10.-
- 8^a.- Procedimiento de refuerzo y de coloración del vidrio por vía química según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la duración y la temperatura de tratamiento que aseguran el refuerzo del vidrio, corresponden a las duraciones y temperaturas usuales de tratamiento necesarias para conducir al grado de refuerzo deseado.
- 15.-
- 9^a.- Procedimiento de refuerzo y de coloración del vidrio por vía química, según las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque el tratamiento de refuerzo se efectúa durante un tiempo del orden de algunas horas, en nitrato de potasio puro, lográndose así que los vidrios coloreados tengan en especial buena resistencia al choque con la gravilla.
- 20.-
- 25.-

hoy



15

10ª.- Procedimiento de refuerzo y de coloración del vidrio por vía química, caracterizado porque la coloración está comprendida entre el amarillo pálido y un color ámbar intenso y la tensión de rotura es superior a 30 kg/mm^2 .

11ª.- PROCEDIMIENTO DE REFUERZO Y DE COLORACION DEL VIDRIO POR VIA QUIMICA.

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

Madrid a 15 de Febrero 1971

POOR
QUALITY

388297

389997

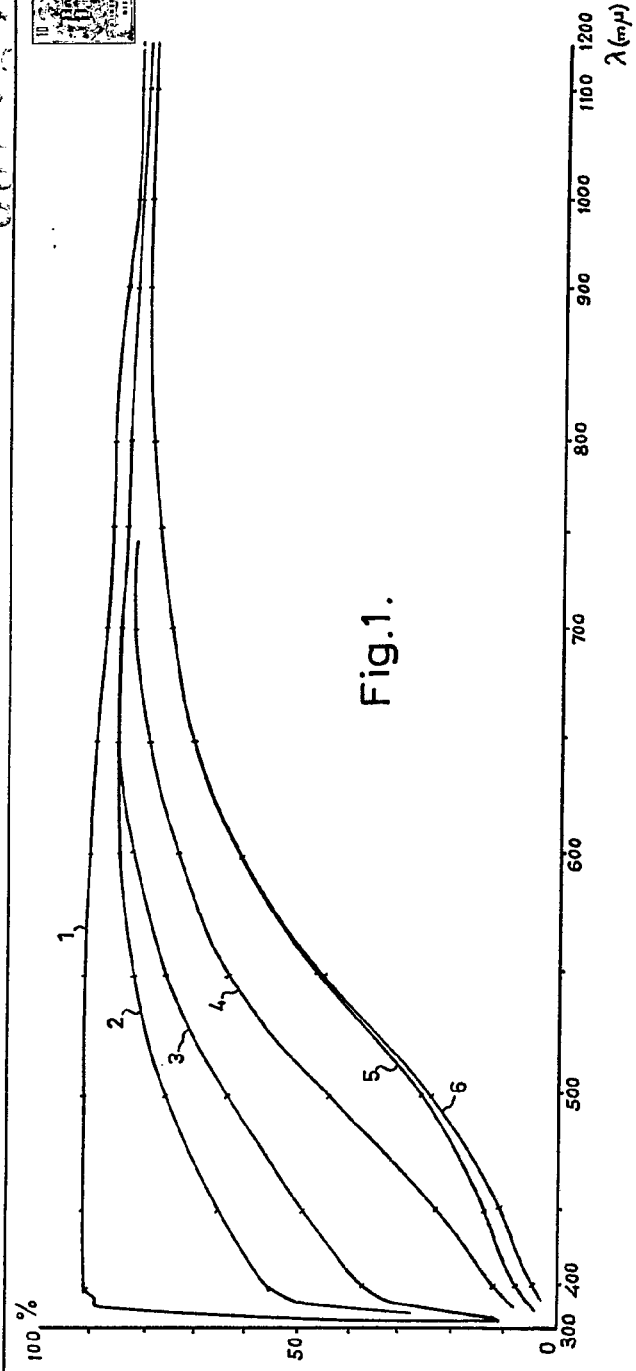


Fig. 1.

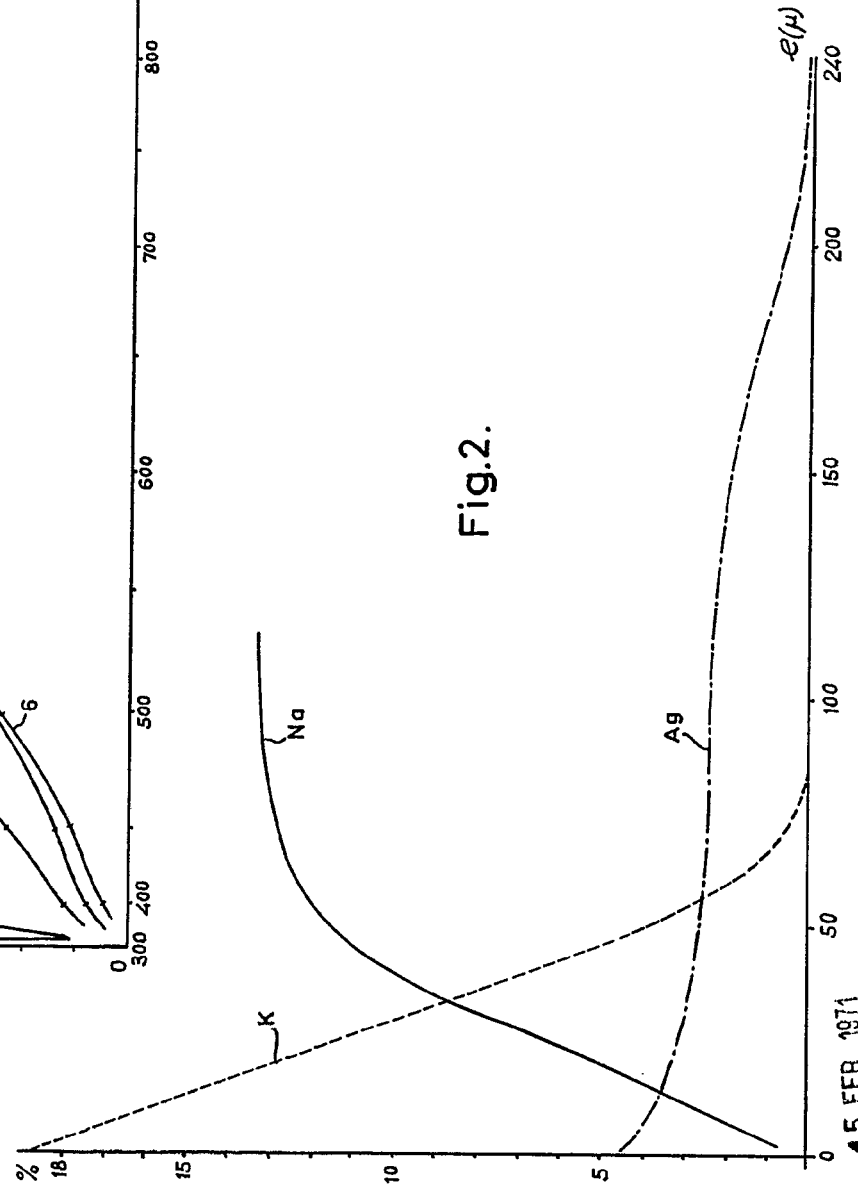


Fig. 2.

Escala variable

45 FEB. 1971

ESCALA VARIABLE
Madrid, 45 FEB. 1971 de 19

388287

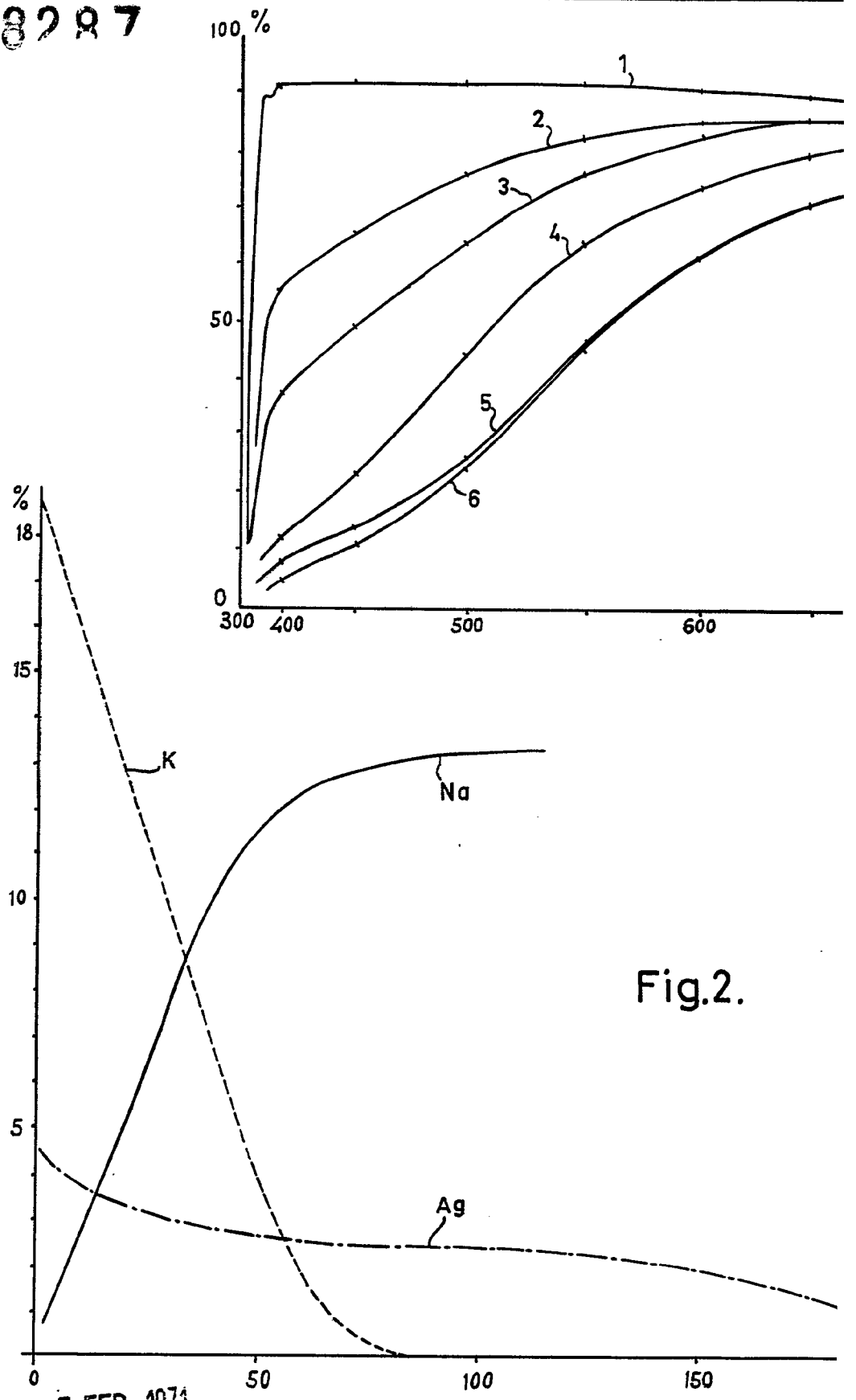


Fig.2.

EscaLa variable

15 FEB. 1971

38 22 27

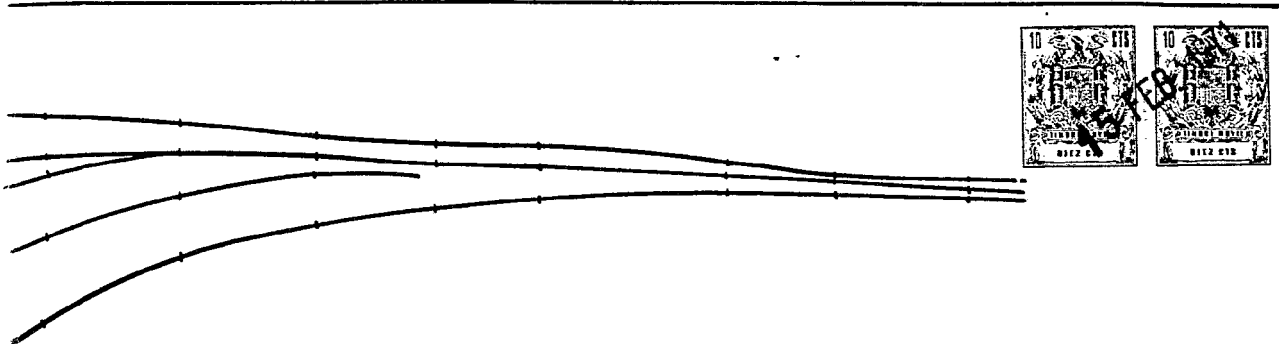
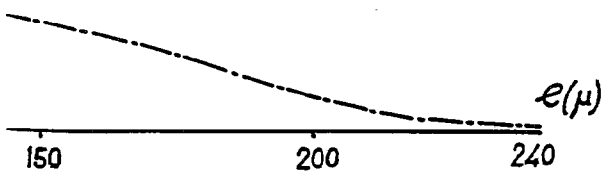


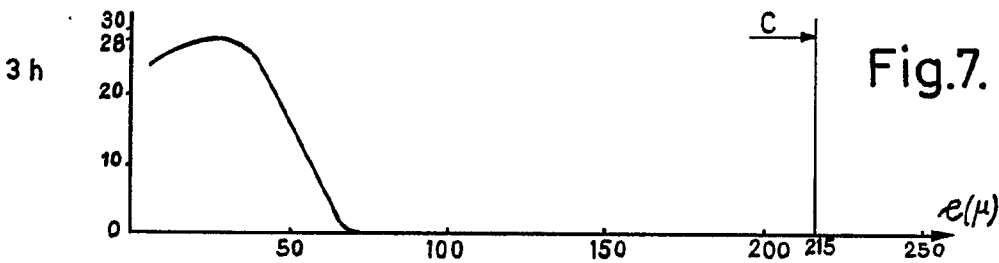
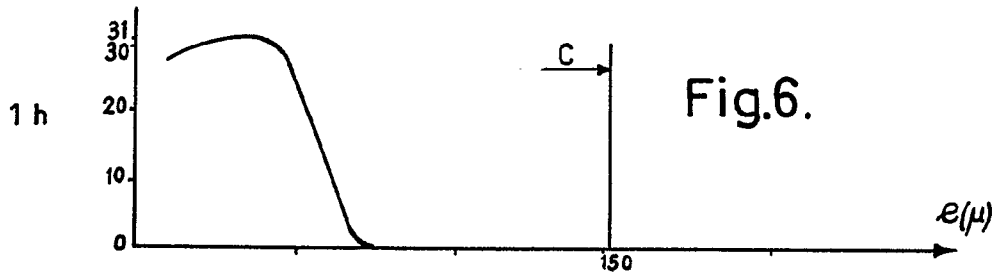
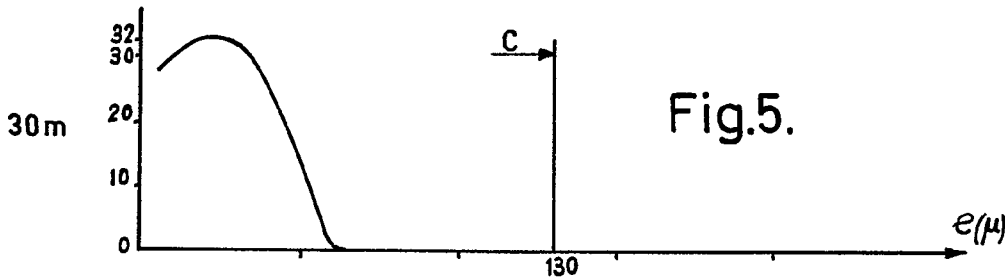
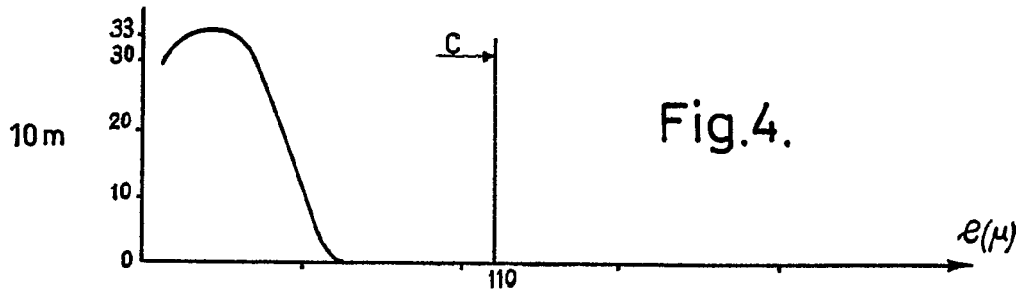
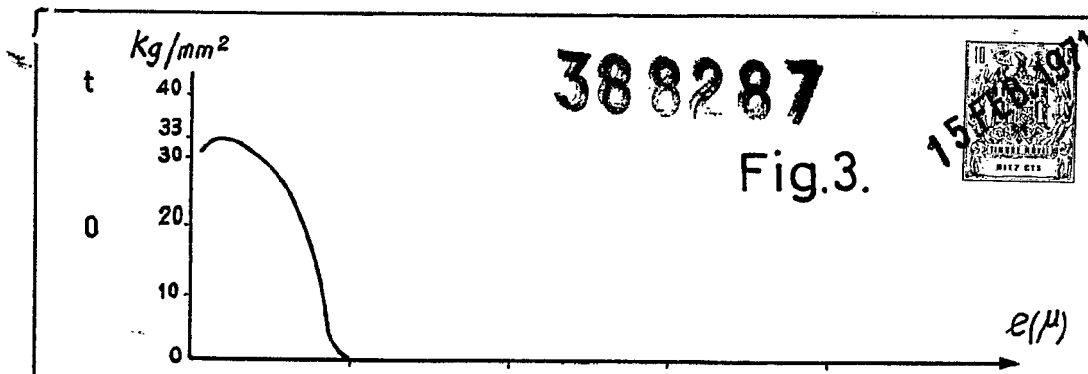
Fig.1.

600 700 800 900 1000 1100 1200
 $\lambda(\mu)$

g.2.



ESCALA VARIABLE
Madrid, 15 FEB. 1971 de 10



Escala variable

15 FEB. 1971

ESCALA VARIABLE
Madrid, 15 FEB. 1971 de 19