

389538

24



389538

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE SOCIETE DES VERRERIES INDUSTRIELLES REUNIES DU LOING, DE NACIONALIDAD FRANCESA, RESIDENTE EN 92 LEVALLOIS FERRET (FRANCIA) 90-92 Rue Baudin.

S o b r e

PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA DURABILIDAD QUIMICA DE ARTICULOS DE VIDRIO OPACO PRENSADO.

389538²⁴



El presente invento se refiere a un procedimiento para mejorar la durabilidad química de artículos de vidrio y más particularmente a un tratamiento térmico que tiene por objeto modificar una capa delgada superficial de artículos de vidrio opaco por demixión o separación de fases, de forma que el fenómeno de demixión se encuentre suprimido o frenado en una débil profundidad, dejando al tiempo al "vidrio de corazón" alcanzar o conservar el grado de demixión necesario para obtener la opalescencia deseada.

Este procedimiento es particularmente interesante para los productos formados a partir de vidrios con inmiscibilidad de fases vídriosas, que se encuentran sometidos, en el curso de la utilización, a la acción de productos químicos relativamente agresivos, tales como el agua, los ácidos, las lejías alcalinas o fosfáticas.

Se sabe que ciertos vidrios opalinos, principalmente los borosilicatos con débil coeficiente de dilatación destinados a la fabricación de recipientes que van sobre el fuego, deben su caracter opalino a un fenómeno de demixión. El vidrio que es homogéneo en estado fundido, se separa en diversas fases vídriosas en el curso del enfriamiento que acompaña la formación.

Esta separación puede ser eventualmente favorecida por un tratamiento térmico apropiado, si la demixión espontánea dá unas mezclas de pequeñas dimensiones que hay que hacer engrosar para que puedan difundir la luz visible.

Los vidrios de este tipo contienen en una de

389538

24



las fases separadas una cantidad notable de anhídrido bórico, que se disuelve fácilmente en los productos que entran en contacto con los artículos de mesa y de cocción antes citada.

- 5.- En los procedimientos habituales de formación (soplado, prensado, estiramiento, laminado), el fenómeno de demixión se desarrolla hasta la superficie del artículo. Se encuentra pues muy cerca de la superficie de las mezclas de fase soluble. Los productos de
- 10.- ataque se infiltran en cuanto ha sido atravesada la delgada pared de fase resistente que constituye la superficie externa del artículo. Las mezclas de fase soluble son disueltas entonces y los productos de ataque crean unas cavidades susceptibles de absorber los colorantes
- 15.- contenidos naturalmente en los alimentos. Resulta para el artículo una superficie mate, poco estética y difícil de limpiar.

Se conoce ya cierto número de procedimientos destinados a mejorar la durabilidad química de la superficie de los vidrios, entre los cuales se puede citar los más corrientes:

20.-

a) Se procede a la desalcalinización de la superficie del artículo, de forma que en cierto espesor el vidrio sea menos reactivo. Esta operación puede efectuarse haciendo actuar un producto ácido tal como el

25.- anhídrido sulfuroso, el anhídrido sulfúrico o el caolin

b) Se procede aún a una desalcalinización de la superficie por la acción del fuego, en la medida en que, con el vidrio considerado y en las condiciones de

30.- trabajo, la evaporación de los compuestos alcalinos es



más rápida que su migración desde el interior del artículo hacia la superficie. Cuando se trata así unos vidrios, con alto contenido en boro (mas de 13% B_2O_3), se produce también una evaporación de B_2O_3 que es igualmente favorable.

5.- c) Se puede también fijar en la superficie del vidrio una capa delgada de alúmina, que constituye con el vidrio del artículo que le sirve de soporte un material menos alterable, y por lo tanto, más rico en Al_2O_3 que el vidrio de base.

10.- Estos procedimientos que son eficaces, en una cierta medida, con los vidrios homogéneos, no convienen para los vidrios opalinos que pertenecen a la familia antes citada porque no suprimen la causa principal de la alterabilidad que es quí la existencia de mezclas de fase soluble en la proximidad de la superficie.

15.- El tratamiento aplicado a los artículos según el presente invento se distingue fundamentalmente de los precedentes por el fenómeno estructural que se ha puesto en juego. En efecto, se ha comprobado que la separación de fases no pueda tener lugar y terminar en la opalescencia más que si el vidrio se mantiene en un dominio de temperaturas bastante bajas para que el estado homogéneo sea inestable, pero bastante alto para la movilidad iónica permita la separación de las fases. El mantenimiento en el dominio de las temperaturas de separación de fases es necesario para una parte del espesor del artículo con el fin de conferirle la opalescencia deseada. Por contra, se puede, sin perjudicar el aspecto general opaco del artículo, conservar

389538

-5-

24 MAR



sobre el espesor de una película superficial un estado poco o nada demixturado del vidrio de base. La existencia de esta película poco o nada demixturada asegura al artículo una buena resistencia química.

5.- Los procedimientos de formación actualmente practicados no permiten obtenerla más que en ciertos puntos de la superficie y de manera accidental, lo que perjudica a la homogeneidad del producto y constituye además un defecto de aspecto.

10.- Según el presente invento en la puesta a punto en la cual ha colaborado Mr. A ANDRIEU, se realiza la película de vidrio poco o nada demixturada ya sea por un enfriamiento rápido y prolongado, durante y después de la formación, ya sea por un recalentamiento superficial limitado de la superficie del artículo después de la formación, seguido de un enfriamiento rápido de la superficie.

15.- De una manera general, el procedimiento consiste pues en congelar a baja temperatura un estado de separación de fases que ha empezado a establecerse a alta temperatura y que tendería, en las condiciones habituales de tratamiento, a evolucionar hacia un estado de separación de fases donde las partículas toman unas dimensiones incompatibles con una buena durabilidad química.

20.- Las características indicadas mas arriba y las ventajas que resultan aparecerán de forma más detallada en la descripción que se facilita más adelante de formas de realización, dadas a título indicativo y 25.- no limitativo con referencia al dibujo en anexo, el cual:

30.-



24 MAR 1954

La fig. 1 es una microfotografía al microscopio electrónico de una sección de un artículo, en proximidad de su superficie, el cual ha sido formado por un procedimiento clásico.

5.- La fig. 2 es una microfotografía al microscopio electrónico de una sección de un artículo, en proximidad de su superficie, el cual ha sido formado, según el procedimiento del presente invento.

10.- El procedimiento del tratamiento según el presente invento se aplica pues de una manera general a los vidrios con demixión de fases vídrias, a condición de adaptar para cada familia de vidrios las temperaturas y los programas de enfriamiento preconizados.

15.- En particular, se puede dar como ejemplo de aplicación del procedimiento, el reglaje de la demixión superficial de los vidrios borosilicatados opalinos del tipo $\text{SiO}_2 : 75\% - \text{B}_2\text{O}_3 : 13\% - \text{ZnO} : 9\% - \text{Na}_2\text{O} : 3\%$ - con el fin de reducir o suprimir este fenómeno solamente en superficie, dejando al tiempo sin cambiar la demixión en profundidad para que se encuentre conservado un aspecto fuertemente opalescente.

20.- Si se traslada a la fig. 1, donde se vé la estructura al microscopio electrónico de un artículo obtenido por los procedimientos clásicos de formación se comprueba que las mezclas tienen unas dimensiones sensiblemente constantes cualquiera que sea su distancia a la superficie del artículo. Hay que anotar también que las mezclas tienen una forma cualquiera esférica o más generalmente tridimensional, cuyas dimensiones lineales pueden variar de $1/6$ de micrón a 0,5 micron



5.- para la familia de vidrios considerada. En estas condiciones, ciertas mezclas pueden fácilmente comunicar entre ellas en proximidad extrema de la superficie del artículo, lo que constituye unas zonas preferentes de disolución para los agentes químicos.

10.- Por contra, si se considera la estructura en corte de los artículos tratados según el invento, representados en la fig. 2, se comprueba una muy grande diferencia entre las dimensiones de las partículas que se encuentran en un volumen situado en una profundidad e del orden de 1 micrón, a partir de la superficie. Las partículas son entonces esféricas y de muy pequeña talla y prácticamente inferiores a 0,06 micrón de diámetro. En estas condiciones las mezclas no tienen posibilidad de interconexiones entre ellas.

15.- Se llega a este resultado provocando, por tratamientos térmicos apropiados descritos más adelante la redisolución parcial de las mezclas de fase vítreosa, lo que se traduce por una disminución de talla de éstas, y por lo tanto en una menor opacidad en una profundidad uniforme de toda la superficie del artículo, que no perjudica en nada a su aspecto opaco general, o bien impidiendo el engrosamiento de las mezclas sobre una cierta profundidad en superficie. Este mismo resultado puede obtenerse por dos vías diferentes, según

20.- que se aplique el tratamiento térmico en el instante de la formación o después de esta operación, después de un tiempo más o menos largo.

25.- Si se busca bloquear las dimensiones de las mezclas nacientes en un trazo superficial del artículo,

30.-



5.- se mantendrán todas las piezas del útil de formación normalmente enfriados en contacto íntimo con la superficie del artículo tanto tiempo como sea costumbre hacerlo para la parte central inferior del útil de prensado (molde o cazo) con el fin de que la superficie se enfrie rápidamente y no se recaliente después de quitar el útil, bajo el efecto del calor todavía almacenado en el vidrio subyacente.

10.- En una variante de la operación se puede, enseguida después de la retirada del punzón de prensado continuar enfriando energicamente la superficie sea por soplado de fluido frío (aire por ejemplo), sea por contacto o proximidad de un sólido enfriado (camisa de agua). Los medios de enfriamiento utilizados deben tener una potencia frigorífica al menos cinco veces superior a la que habitualmente se utiliza para dominar la forma del artículo y permitir su desmodelado.

15.- A contrario se puede, después de la formación del artículo y demixión de éste, provocar una redisolución parcial en superficie, calentando la superficie del artículo, inmediatamente después de la formación o después del enfriamiento completo indistintamente o hasta después de un tratamiento térmico ulterior de opalización cuando este es necesario.

20.- 25.- Con esta forma de proceder, se encuentra recalentada una película superficial por encima de la temperatura de mezcla de las dos fases. Esta película se enfria después rápidamente bajo el efecto, por una parte, de la convexidad y de la radiación en el aire ambiente, y por otra parte, de la conducción hacia el vidrio

30.-



sub-yacente mucho más frío. En estas condiciones no se produce la demixión en superficie, o si se produce no dá más que unas mezclas mucho más pequeñas (por lo menos 5 veces como término medio) que las que existen en superficie con los procedimientos clásicos de formación, o que las que existen en el corazón del artículo para asegurar el aspecto opalino.

5.- Hay que anotar que incluso si se efectúa, después del recalentamiento de la superficie, el tratamiento de opalización, las pequeñas mezclas de la película superficial no crecen nunca hasta el punto de alcanzar las dimensiones de las mezclas del "vidrio corazón", lo que asegura también una mejor durabilidad que por los tratamientos clásicos.

10.- En una variante de realización, se puede recalentar la superficie del artículo repasándolo con un quemador, o colocando el artículo durante algunos segundos en un horno muy caliente (en aproximación de 1800°C), o colocándolo durante algunos segundos en un baño de metal fundido (en aproximación de 1800°C).

15.- Se ha comprobado, que los artículos obtenidos y tratados como se ha indicado más arriba, presentan una superficie que se encuentra mejorada por un repaso a la velocidad de 2 cm/s con ayuda de un quemador de hidrógeno y oxígeno puros. La mejora obtenida permite a la superficie del artículo resistir al menos 10 veces más tiempo una colada en unas condiciones de ensayos simulando el lavado de la vajilla.

20.-

N O T A



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

- 5.- 1ª.- Procedimiento para mejorar la durabilidad química de artículos de vidrio opaco prensado, caracterizado porque se forma el artículo a partir de un vidrio con inmiscivilidad de fases vídriasas, congelando a baja temperatura, una capa superficial de vidrio en un estado de separación de fases que ha comenzado e establecerse con alta temperatura y que tendería, en las condiciones de tratamiento, a evolucionar hacia un estado en el cual las mezclas toman unas dimensiones incompatibles con una buena durabilidad química, de forma que la capa superficial de vidrio así producido lleva poco o nada de mezclas cuyas dimensiones son al menos cinco veces más débiles en termino medio que las del "vidrio de corazón".

- 20.- 2ª.- Procedimiento para mejorar la durabilidad química de artículos de vidrio opaco prensado, según la reivindicación primera, caracterizado porque se bloquean las dimensiones de las mazclas nacientes en una delgada capa superficial del artículo, manteniendo todas las piezas del útil de formación normalmente enfriadas, en contacto íntimo con la superficie del artículo tanto tiempo como el empleado para la parte central inferior del útil de prensado, para que la superficie se enfria rapidamente y no se recaliente después de retirada del útil bajo el efecto del calor que queda almacenado en el vidrio subyacente.



- 30.- 3ª.- Procedimiento para mejorar la durabilidad química de artículos de vidrio opaco prensado según la

-11- 389538

24



reivindicación primera caracterizado porque se bloquean las dimensiones de las mezclas nacientes en una delgada capa superficial del artículo, prosiguiéndose enseguida, después de la retirada del punzón de prensado, al enfriamiento enérgico de la superficie por soplado de un fluido a por contacto con un sólido enfriado, desarrollando una potencia frigorífica al menos cinco veces superior a la utilizada habitualmente para dominar la forma del artículo y permitir el desmodelado.

10.- 4ª.- Procedimiento para mejorar la durabilidad química de artículos de vidrio opaco prensado, según la reivindicación primera, caracterizado porque se provoca una redisolución parcial de las mezclas en superficie por recalentamiento previo de una película superficial por encima de la temperatura de miscibilidad completa de las dos fases, prosiguiéndose después con un enfriamiento rápido por convección y radiación en el aire ambiente y conducción hacia el vidrio sub-yacente más frío.

15.- 5ª.- Procedimiento para mejorar la durabilidad química de artículos de vidrio opaco prensado, según la reivindicación primera, caracterizado porque se provoca una redisolución parcial de las mezclas en superficie mediante el repaso de esta superficie del artículo con un quemador.

20.- 6ª.- Procedimiento para mejorar la durabilidad química de artículos de vidrio opaco prensado, según la reivindicación primera, caracterizado porque se provoca una redisolución parcial de las mezclas en superficie mediante el paso durante algunos segundos de los artículos por un horno con una temperatura aproximadamente



24 MAR 1971

de 1800º C.

5.- 7ª.- Procedimiento para mejorar la durabilidad química de artículos de vidrio opaco prensado, según la reivindicación primera, caracterizado porque se provoca una redisolución parcial de la mezcla en superficie, colocando el artículo durante algunos segundos en un baño de metal fundido.

10.- 8ª.- Procedimiento para mejorar la durabilidad química de artículos de vidrio opaco prensado, según la reivindicación primera, caracterizado porque comprende una parte central en vidrio en demixti3n de fases vídrias, en el cual las mezclas tienen unas dimensiones de partículas adecuadas para difundir la luz visible, y una capa superficial, que tiene una estructura poco o nada demixtiada de dimensiones particulares, al menos cinco veces más pequeñas, pero teniendo una composición de base sensiblemente igual que la de la parte central.

15.-

9ª.- PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA DURABILIDAD QUÍMICA DE ARTICULOS DE VIDRIO OPACO PRENSADO.

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

Madrid a 24 de Marzo de 1.971.

389538

24 MAR 1971

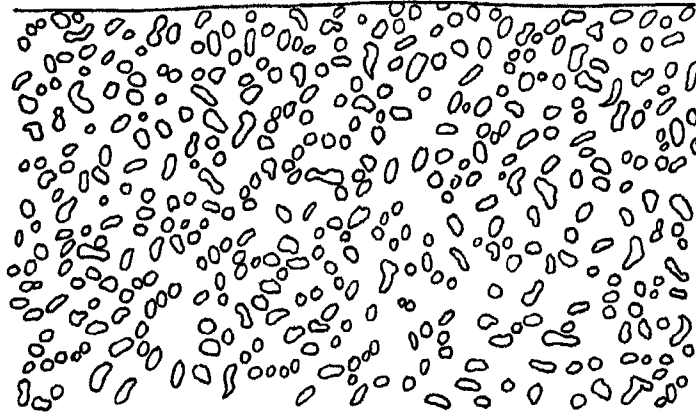


FIG.-1

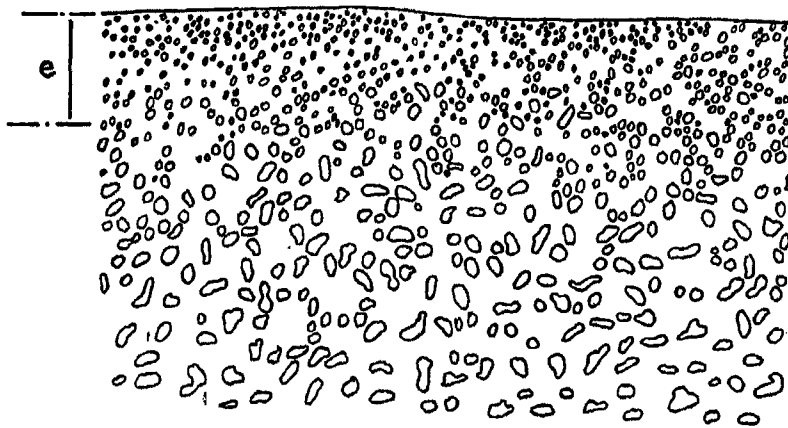


FIG.-2

ESCALA VARIABLE
~~Modèle de la page 100~~
24 MAR 1971
ESCALA VARIABLE

[Handwritten signature]