

Int. Cl.³ C09C 1/34, C03C 1/04

406155

PATENTE DE INVENCION

Ref. 612/I.

Int. Cl.⁴ C03C 1/04, C09C 1/34

406155



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN CONCENTRADO COLORANTE
PARA ANTECRISOLES DE VIDRIO FUNDIDO.-

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

Int. Cl.²: C03C

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 antecrisol de un horno de vidrio



406155

- 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.
5. 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
10. 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. En el proceso de coloración del
25. 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. No obstante, una de las dificultades encontradas hasta el momento presente es que no se puede fabricar un vi-

406155



5. drio 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.

15. No obstante, se ha descubierto actualmente que se puede preparar un concentrado de colorante para antecrisoles 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 fritas.

20. 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 de vidrio y fundentes a una temperatura del orden 1.232-1.426°C, alimentándose después la mezcla fundida desde el horno de fusión hasta una masa de agua para descomponer la frita en forma granulada, o en-



1972

406155

5. friándola rápidamente por medio de rodillos refrigerados por agua para formar una cinta que se rompe ulteriormente formando escamas, el concentrado del invento se puede combinar a la temperatura del ambiente. Además, el concentrado del invento se dispersa y disuelve de una forma más rápida y completa cuando se añade al vidrio base fundido que con las fritas empleadas anteriormente.

10. De un modo más particular, el concentrado de colorante del invento para antecrisoles comprende una mezcla íntima no fundida o dispersión de un fundente o fundentes con uno o más colorantes (normalmente un óxido metálico).

15. Para los fines de este invento, el fundente se puede definir como cualquier sustancia que sea compatible 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 colorante y el lote de vidrio durante un tiempo suficiente para permitir la dispersión rápida y completa del colorante por toda la masa del vidrio, dispersándose y diluyéndose ulteriormente el fundente dentro del vidrio de forma que no altere las características básicas de dicho vidrio.

25. Entre los fundentes apropiados se encuentran los boratos alcalinos, ácido bórico, fosfatos alcalinos, ácido ortofosfórico, silicatos alcalinos, ácido fluosilico, fluoruros alcalinos, sales alcalinas, hidróxidos alcalinos y mezclas.

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.

30. Los boratos alcalinos apropiados que se pueden em-



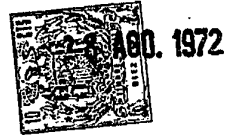
1972

406155

- plear como fundentes con el invento comprende 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, 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 tetrametafosfato 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, 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.

- No obstante, los fundentes preferibles son los silicatos alcalinos formados de metales alcalinos tales como el potasio, 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 comer-

406155



ciales.

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

5. 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
10. 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 neodinio, óxido de praseodinio 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.
- 15.

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

25. El concentrado de color se puede preparar combinando 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
30. el jarabe completa, y después se seca para formar una mez-



- cla 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 aspersión formándolo 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 concentrado 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 dá por resultado la formación de un aglomerado no pegajoso que se puede deshidratar y compactar después si se desea.

- 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
30.	Al ₂ O ₃	0'3-10

406155

- 8 -



TABLA I (Continuación)

	<u>Oxido</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
	CaO + MgO	6-15
	Na ₂ O	12-18
5.	K ₂ O	0-5
	BaO	0-5
	Fe	0'00025-0'0035

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.

10.

15.

Los ejemplos que siguen servirán 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.

20. EJEMPLO 1

Se combinaron 400 gr de silicato sódico que contengan un 9'1 % de Na₂O y un 29'6 % de SiO₂ (relación de Na₂O:SiO₂ de 1:3'25) con 25 gr de pigmento grado Cr₂O₃ en una mezcladora 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 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 óxi-

25.

30.



dos que siguen, en los porcentajes indicados:

	SiO_2	71'53 %
	B_2O_3	0'48
	Na_2O	13'30
5.	K_2O	0'40
	CaO	9'16
	F	0'16
	Al_2O_3	1'83
	BaO	0'60
10.	MgO	2'43
	As_2O_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 dió 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, lo cual indicó una total dispersión del Cr_2O_3 .

EJEMPLO 2

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

30. Según el procedimiento del ejemplo 1, se prepararon concentrados de colorante con los componentes que si-

406155



1972

gue:

	Composición	Color	Porcentaje de colorante en el concentrado, basado en el total de sólidos
5.	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 ₂ O ₃	Azúl	9'35
10.	4. 250 gr de silicato sódico 50 gr de Fe ₂ O ₃	Verde	34'01

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.

15.

EJEMPLO 4

20.

Un compuesto que comprendía 3.000 partes de un silicato sódico acuoso (29'6 % de SiO₂), 20'5 gr de selenato 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 357'7°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. 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.

30.



406155

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.

5.

EJEMPLO 5

Un concentrado consistente en 25'8 partes de silicato sódico seco del grado de fritada 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.

10.

15.

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.

20.

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

25.

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 se observara inclusiones.

406155 - 12 -



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 Cr_2O_3 , 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_2O_3	25	25	25	25

15.

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_2O_3 . No se observaron inclusiones cuando se elaboraron discos de vidrio que incorporaban estos compuestos.

20.

25.

Componentes	Partes en peso			
Carbonato de litio	877	---	---	---
Acido bórico anhidro	---	350	---	---
Carbonato potásico	---	---	519	---
Metasilicato de litio	---	---	---	350
Cr_2O_3	50	50	50	50

30.



406155

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 ₂ O ₃)	—	52 456
	Oxido de ocre rojo	11 (2'25% Fe ₂ O ₃)	11	11 11
10.	Carbonato de niquel	68 (8'5% NiO)	68	68 68
	Silicato sódico	396	—	— —
	Carbonato sódico	—	572	— —
	Nitrato sódico	—	100	— —
	Bórax	—	77	— —
15.	Sosa cáustica	—	—	512 —

EJEMPLO 17

20. Según el procedimiento del ejemplo 5, se prepararon vidrios de color con un concentrado que comprendía silicato sódico seco, carbonato de niquel y selenato sódico, donde el niquel 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 (Na₂Cr₂O₇·2H₂O) secos, encontrándose igualmente exentos de inclusiones.

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

30. Cuando los concentrados de colorante del invento



406155

- 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.
5. Según sabrán 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.
10. 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.
15. Los resultados de este invento eran totalmente 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.
- 20.
- 25.

406155



NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son

5. 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 LA OBTENCION DE UN CONCENTRADO COLORANTE PARA ANTECRISOLES
10. DE VIDRIO FUNDIDO; caracterizándose por lo siguiente:

1. - Procedimiento para la obtención de un concentrado colorante para antecrisoles de vidrio fundido, caracterizado porque comprende dispersar un óxido colorante, en estado no fundido, en un fundente, en una proporción en peso de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20,5 de óxido colorante, y de 79,5 a aproximadamente 99,9 de fundente, siendo la mayor parte de dicho óxido colorante, esencialmente, Cr_2O_3 y la mayor parte de dicho fundente un silicato alcalino.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho óxido colorante se dispersa en un porcentaje en peso comprendido aproximadamente entre 0,1 y 13,9, estando dicho fundente en una proporción en peso comprendida aproximadamente entre 86,1 y 99,9.

3. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho óxido colorante se dispersa en un porcentaje en peso comprendido aproximadamente entre 0,1 y 6,25 y dicho fundente está en una proporción comprendida, aproximadamente, entre 93,75 y 99,1.

4. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende formar una dispersión no fundida o

Ry



406155

5. nodulizada de un óxido colorante y un fundente en una proporción en peso comprendida aproximadamente entre 50,0 y 99,9 para el fundente y un máximo de 50,0 para el óxido, en forma de partículas discretas, sin reaccionar, consistiendo esencialmente dicho colorante en Cr_2O_3 y la mayor parte de dicho fundente en un silicato alcalino.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho silicato alcalino es silicato sódico.

10. 6.- Procedimiento para la obtención de un concentrado colorante para antecrisoles de vidrio fundido, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, 28 AGO. 1972

FERRO CORPORATION.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado: L. Gesta Fernández

Rg