

27



Int. Cl. C 03 C

407281

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

a favor de GLAVERBEL, entidad belga, domiciliada en Watermael-Boitsfort (Bélgica), Chaussée de la Hulpe, 166, por "PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACIÓN Y COLORACIÓN, O MODIFICACIÓN DE LA COLORACIÓN, DE CUERPOS DE VIDRIO".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la formación de cuerpos de vidrio, a partir de una composición vitrificable, y para coloración o modificación del color de este cuerpo por difusión de una sustancia en las capas superficiales del mismo, a partir de un medio de contacto.

10. Se pueden fabricar cuerpos de vidrio coloreados, formándolos a partir de una composición vitrificable a la cual se le han incorporado unos agentes colorantes apropiados. Sin embargo, un procedimiento tal sólo se puede realizar en un número de casos limitado, debido a la necesidad de utilizar para cada color de vidrio a producir, una composición

407281

27



de partida diferente. En la industria del vidrio y en particular en la fabricación de vidrio plano, normalmente es mucho más práctico colorear los cuerpos de vidrio durante o después de su formación, de forma que el tratamiento de co-

5. loración puede ser controlado independientemente de la composición de la mezcla vitrificable y del procedimiento de elaboración del vidrio.

10. Ya son conocidos diversos métodos que permiten colorear un cuerpo de vidrio en el curso, o después, de su formación. Estos métodos comprenden el recubrimiento de cuerpos de vidrio por una película de metal o de óxido metálico, por depósito al vacío.

15. Mediante un sistema semejante, es posible realizar una película muy delgada que reduce muy poco la transmisión luminosa del cuerpo. No obstante, esta película puede ser deteriorada o levantada por abrasión o aún por una acción mecánica o química.

20. Un procedimiento conocido más satisfactorio consiste en difundir unas sustancias colorantes en el vidrio, a elevada temperatura. De esta forma, se puede colorear el vidrio hasta una cierta profundidad a partir de su superficie y la coloración no puede ser levantada por simple arañado de la superficie del vidrio. Sin embargo, este procedimiento por difusión ofrece sólo unas posibilidades de aplicación limitadas si se desea colorear una serie de vidrios diferentes.

25. Cuando se ponen en práctica los procedimientos conocidos, frecuentemente resulta difícil obtener una densidad de coloración determinada previamente. La densidad de coloración está en función de factores que no se puede hacer variara
30. voluntad según la densidad de coloración deseada, dado que su



importancia es crítica por otras razones. Ello es así, particularmente, cuando el tratamiento de coloración es puesto en práctica en una instalación en la cual se efectúa igualmente el templado del vidrio.

5. Los elementos colorantes que resultan particularmente interesantes para diversos usos, son los elementos del grupo I (B) de la tabla periódica de Mendeleev. La coloración realizada mediante estos elementos plantea unos problemas particulares, dado que los iones que se difunden en el vidrio deben sufrir una reducción química para dar una coloración al vidrio.

10. Es ventajoso poder poner en práctica un procedimiento en el cual, la plata, el oro y el cobre puedan ser utilizados para colorear un cuerpo de vidrio sodocálcico ordinario y que pueda ser fácilmente controlado para obtener diferentes densidades de coloración. La plata en particular, resulta ser un agente colorante potencial interesante. Este agente es capaz de dar al vidrio un color amarillo, protector frente a las radiaciones actínicas.

15. La presente invención tiene por objeto la formación y coloración de un cuerpo cualquiera, de vidrio sodocálcico ordinario, mediante un procedimiento de coloración por difusión, utilizando plata, oro o cobre como substancia colorante, que pueda ser fácilmente controlado para obtener diversas densidades de coloración.

20. Según la presente invención se pone en práctica un procedimiento para la formación de un cuerpo de vidrio a partir de una composición vitrificable, y para la coloración o modificación del color de este cuerpo por difusión de una substancia en capas superficiales del cuerpo, a partir de

25.
30.

407281

27



- un medio de contacto, caracterizado por el hecho de que, en el curso, o después de la formación del cuerpo de vidrio, se introduce un agente reductor en la superficie del cuerpo, y por el hecho de que seguidamente se pone el citado cuerpo
5. en contacto con un medio que comprende una mezcla de al menos una sal suministradora de iones metálicos reducibles, susceptibles de ser reducidos por el mencionado agente reductor, con un agente disolvente constituido por una o varias sales de otro metal o metales, en unas condiciones de temperatura tales que los mencionados iones metálicos reducibles
10. se difunden en el citado cuerpo, y al menos una parte de dichos iones es reducida por el mencionado agente reductor.
- La presente invención permite obtener unas coloraciones que son imposibles de obtener mediante los procedimientos de coloración por difusión conocidos. Esto es debido a la combinación, por una parte, de la introducción de un agente reductor en el cuerpo de vidrio en el curso de su formación a partir de una composición vitrificable, y por otra parte, de la difusión de iones reducibles en el mencionado
15. cuerpo, a partir de un medio de tratamiento compuesto, en el cual el compuesto o los compuestos abastecedores de iones reducibles, está mezclado o están mezclados con un agente disolvente. Los resultados beneficiosos obtenidos por la dilución de la concentración de dicho compuesto o compuestos son sorprendentes. Hasta el momento se había considerado que era indispensable realizar la difusión a partir de un medio constituido enteramente por el compuesto activo, suministrador de los iones del elemento colorante, para poder obtener la coloración deseada. Según el procedimiento conforme a la invención, primeramente el vidrio es enriquecido con el agente
- 20.
- 25.
- 30.



- reductor, y se puede realizar cualquier coloración deseada, a pesar de la presencia de un agente disolvente en el medio de tratamiento utilizado posteriormente. Además se puede escoger en gran medida, la proporción de agente disolvente en este medio de tratamiento, y esto constituye un nuevo parámetro que permite el control del procedimiento, de forma que se puede obtener una gama de densidades de coloración diferentes.
- 5.
- El procedimiento presenta incluso la ventaja importante de permitir una economía en el consumo de metal colorante, lo cual hace la aplicación del procedimiento, a escala industrial, relativamente barata.
- 10.
- La introducción de un agente reductor en el cuerpo de vidrio durante, o después, de su formación permite, ventajosamente, concentrar este agente en las capas superficiales del vidrio, en las cuales se debe realizar una coloración; el agente, pues, no está repartido uniformemente a través del cuerpo, como lo están los constituyentes de la composición, con los cuales está elaborado el cuerpo de vidrio.
- 15.
- El agente reductor puede comprender, por ejemplo, iones de un solo elemento o iones de más de un elemento. Se puede, por ejemplo, introducir iones reductores en el vidrio, difundidos en la superficie del cuerpo a partir de un medio de contacto.
- 20.
- En las aplicaciones más importantes de la invención, el cuerpo de vidrio está constituido por vidrio sodocálcico de composición ordinaria. Tales vidrios son substancialmente incoloros y la puesta en práctica de la presente invención permite conferirles unas coloraciones que son determinadas únicamente por el procedimiento de coloración.
- 25.
- 30.

407281

27



- La invención resulta muy útil para formar cuerpos de vidrio coloreado a partir de vidrio sodocálcico presto en forma plana. El problema de la coloración de cuerpos de vidrio, de forma predeterminada y perfectamente controlada, que responda a unas especificaciones ópticas determinadas, surge muy frecuentemente en el momento de la fabricación de artículos formados por, o partir de, vidrio sodocálcico de forma plana, por ejemplo, en el momento de la fabricación de vitrales planas o combadas o incluso vidrios para gafas de sol. La invención puede, por ejemplo, ser utilizada con éxito para colorear vidrio plano sodocálcico, conformado por estirado, por ejemplo, por estirado de vidrio fundido en una cinta continua, a través de una cámara de estirado y una envolvente de recocido vertical contigua, como es el caso del procedimiento de estirado clásico del tipo Pittsburgh, o incluso, a través de una cámara de estirado y una galería de recocido horizontal contigua, como es el caso del procedimiento de estirado clásico del tipo Libbey-Owens. Cuando se trata de vidrio estirado, el agente reductor puede, por ejemplo, ser introducido en el vidrio en el curso del estirado, en la cámara de estirado por ejemplo.

- Según las formas de realización más importantes de la invención, el mencionado agente reductor se difunde en el citado cuerpo de vidrio, a partir de una masa de materia de densidad más elevada que la de la materia de la cual está formado o tratado dicho cuerpo. Combinando así la primera etapa del procedimiento con la formación del vidrio u otro tratamiento, se puede producir un cuerpo que posea las propiedades finales requeridas, en unos tiempos favorablemente cortos.

407281



Extendiendo el vidrio fundido, en forma de una capa flotante, sobre una masa de materia de densidad más elevada, se puede fabricar vidrio plano de alta calidad de superficie. En particular la cara de vidrio plano que se ha formado en contacto de la materia sobre la cual flota el vidrio, es de muy alta calidad. Está particularmente indicado formar así un vidrio tal, denominado "vidrio float", sobre una materia de densidad más elevada, suministradora de los iones reductores que se difunden en el vidrio. En este caso, la concentración de tales iones reductores en el vidrio plano formado, es importante, en particular en las capas superficiales de la cara posterior del vidrio plano, es decir la cara que ha estado en contacto con la materia de densidad más elevada. También puede difundirse una cierta cantidad de iones reductores en las capas superficiales de la cara anterior del vidrio plano. La difusión de tales iones reductores en el vidrio, no perjudica en modo alguno las cualidades ópticas y superficiales de este vidrio. Es muy indicado ejecutar de esta forma el primer estadio del procedimiento según la invención, al mismo tiempo que la formación del vidrio float, ya que, después de la formación de la capa de vidrio, de espesor requerido, sobre la materia de densidad más elevada, basta simplemente someter el vidrio a la segunda fase del procedimiento de coloración, es decir, poner el vidrio en contacto con el medio de tratamiento del segundo estadio, que comprende la mezcla de sales metálicas, en unas condiciones de temperatura tales que se provoca la difusión de los iones reducibles en el cuerpo, y la reducción de al menos una parte de éstos por los citados iones reductores. Se puede efectuar esta segunda etapa en la cuba denominada cuba

407281



- "float", en la que se forma el vidrio plano. Por ejemplo, cuando se introduce una cantidad suficiente de iones reductores en la cara anterior del vidrio, procedentes de la materia de densidad más elevada sobre la cual flota el vidrio, se puede introducir la mezcla de sales metálicas, que constituye el medio de tratamiento, en la atmósfera que se encuentra sobre el vidrio que flota sobre la materia de densidad más elevada. Como variante, se puede realizar este segundo estadio del procedimiento de coloración del vidrio
5. "float" después que este ha salido de la cuba float. Por ejemplo, se puede ejecutar el segundo estadio del procedimiento de coloración en una estación de tratamiento por la cual pasa el vidrio que acaba de salir de la cuba float, por ejemplo, en una estación situada entre la cuba float y la
10. galería de recocido convencional o incluso en el interior de la galería de recocido propiamente dicha. No obstante cuando se realiza el segundo estadio del procedimiento de coloración en el curso de la producción del vidrio float, es necesario tener en cuenta las condiciones que rigen la fabricación, en
15. particular la velocidad de progresión de la cinta de vidrio, lo que limita el tiempo disponible para realizar la coloración. En otra variante se puede efectuar la segunda fase del procedimiento de coloración, posteriormente, después del enfriamiento del vidrio float. En este último caso, se requiere un consumo suplementario de calor para poner de nuevo el
20. vidrio a una temperatura apropiada, pero esto puede, sin embargo, resultar interesante en ciertos casos, para obtener ventajas compensantes.
- 25.

Ya es conocido el tratamiento de vidrio plano ya conformado, haciéndolo flotar sobre una masa de materia de

30.

407281



- densidad más elevada. Cuando se trata vidrio plano, flotando de este modo, se pueden utilizar temperaturas muy elevadas sin riesgo de deteriorar la superficie del vidrio por contacto de ésta con su soporte. Los tratamientos que pueden ser efectuados sobre el vidrio plano, flotando de esta manera, comprenden por ejemplo, unos tratamientos de alisado, es decir, unos tratamientos en los cuales el vidrio es calentado suficientemente, cuando está en contacto con el medio soporte líquido, para mejorar la planeidad de su superficie.
- 5.
10. La introducción de un agente reductor en el vidrio plano ya conformado, como lo prevé la presente invención, puede ser efectuada a partir de un medio soporte líquido de densidad más elevada, del mismo modo que en el momento de la formación del vidrio float sobre tal medio. La difusión de iones metálicos reducibles en el cuerpo de vidrio, a partir de una mezcla de sales metálicas, según la invención, puede, igualmente, tener lugar en la cuba de tratamiento que contiene tal medio líquido de densidad más elevada, o incluso posteriormente.
- 15.
20. Según todo procedimiento conforme a la invención, el agente reductor que es introducido en las capas del cuerpo de vidrio durante la primera etapa del procedimiento, y que es capaz de reducir iones metálicos reducibles, comprende preferentemente, iones de estaño. Los iones reductores de estaño (Sn^{2+}) poseen un poder reductor particularmente elevado.
- 25.
30. Según ciertos procedimientos conformes a la invención, el agente reductor que se difunde en la superficie del cuerpo de vidrio, comprende iones de estaño que se difunden en el mencionado cuerpo a partir de una masa de estaño fundido. Así se realiza fácilmente la difusión de iones de estaño

407281

27 SEP 1972



en un cuerpo de vidrio, poniendo éste en contacto con el estaño fundido y la difusión puede tener lugar prácticamente de una forma uniforme, en cualquier parte de la superficie del vidrio donde sea requerida.

5. El estaño fundido constituye un medio líquido de densidad más elevada, particularmente indicado para hacer flotar el vidrio fundido en el momento de su formación, o el vidrio plano en el momento de un tratamiento como el indicado anteriormente. No obstante, se pueden utilizar otros materiales para hacer flotar el vidrio, por ejemplo, plomo fundido. Los iones de plomo pueden igualmente ser utilizados como agente reductor para reducir los iones reducibles de los metales colorantes.
- 10.

15. La invención comprende unos procedimientos según los cuales, el agente que es introducido en la superficie del cuerpo de vidrio, a fin de reducir los iones metálicos reducibles, introducidos a continuación, comprende iones de elementos representados en el grupo: Pb, Cu, As, Sb, Bi, S, Ce, Fe, Se, V, Cr, Mn, Mo, W.

20. Preferentemente, la concentración del agente reductor, al menos en una parte de la superficie del cuerpo de vidrio, es de al menos un 1% en peso antes de la difusión de los iones metálicos reducibles en tal parte de la superficie. Tal proporción de agente reductor normalmente presente en el
25. vidrio sodocálcico ordinario, que no tiene que sufrir ninguna modificación química, por ejemplo, en el vidrio sodocálcico estirado en hoja, puede ser obtenida fácilmente en el curso de la primera fase de un procedimiento de coloración conforme a la invención y, cuando la proporción de agente
30. reductor presente en las capas superficiales del vidrio ha

407281

27



alcanzado por lo menos este valor, se pueden obtener muy fácilmente unas densidades de coloración significativas, en el momento del estadio siguiente del procedimiento, incluso cuando se utiliza la plata colorante e incluso cuando se mantiene la duración del tratamiento, así como la temperatura del mismo, dentro de unos límites que son del todo compatibles con procedimientos industriales económicos.

5. Según las formas de ejecución preferidas de la invención, el medio de tratamiento está constituido (con excepción del agente disolvente) enteramente o en la mayor parte, por uno o unos compuestos de plata en una concentración inferior al 10% en peso.

10. La plata es una substancia colorante particularmente apreciable. Mediante la plata se puede conferir al vidrio una coloración amarilla y, si la densidad de coloración es suficiente, se puede utilizar el vidrio como pantalla respecto a la luz actínica. Una ventaja importante que ofrece la invención, reside en el hecho de que permite obtener coloraciones amarillas capaces de conferir al vidrio un poder de absorción de la luz actínica importante, utilizando un medio de tratamiento que contenga menos del 10% en peso de uno o varios compuestos de plata, y que es, de este modo, mucho menos costoso que los medios de tratamiento, que contienen plata, constituidos enteramente por compuestos de plata, y que eran considerados hasta el momento como indispensables.

15. De hecho se pueden obtener los mencionados resultados con unos medios de tratamiento que contengan mucho menos del 10% en peso de compuesto o compuestos de plata. Así, según unos procedimientos particularmente ventajosos conformes a la invención, la concentración de dicho compuesto o compuestos de

20.

25.

30.

407281

27



plata en el medio de tratamiento, es inferior al 3% en peso.

- Según unos procedimientos óptimos conformes a la invención, el agente reductor comprende iones de estaño que son introducidos en el cuerpo de vidrio a razón de al menos un 1%, en al menos una parte de la superficie de dicho cuerpo, y el medio de tratamiento está constituido (con excepción del mencionado agente disolvente) enteramente o en la mayor parte, por uno o varios compuestos de plata con una concentración en peso inferior a 100 partes por millón. Gracias a esta combinación de condiciones, se efectúa un procedimiento que puede ser puesto en práctica con muy poco gasto y que permite, no obstante, obtener unos cuerpos de vidrio sodocálcico ordinario coloreados de amarillo, utilizables en el campo de la protección frente a la luz actínica.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Según ciertas formas de realización de la invención, el medio usado en el curso del segundo estado del procedimiento, está constituido (con excepción del citado agente disolvente) enteramente o en la mayor parte, por uno o varios compuestos de cobre con una concentración que no sobrepase el 50% en peso. La utilización de cobre es ventajosa para obtener una coloración pronunciada en un cuerpo de vidrio. La coloración así realizada es útil, por ejemplo, para obtener efectos decorativos.
- Preferentemente el medio de tratamiento está constituido por un medio salino en estado fundido, por ejemplo por una mezcla de sales metálicas fundidas. La utilización de un medio fundido está recomendada para obtener una difusión satisfactoria de los iones metálicos reducibles en el cuerpo de vidrio, bajo presión atmosférica normal. No obstante se puede realizar la invención mediante un medio de tra-

407281

27



tamiento que comprenda la mezcla de sales metálicas en estado de vapor.

5. Se puede rociar o pulverizar el medio fundido sobre el cuerpo. No obstante, preferentemente se sumerge el cuerpo en el medio fundido. Se da preferencia a la inmersión porque generalmente permite mantener más fácilmente una temperatura uniforme sobre la superficie tratada.

10. Por otro lado, la técnica por inmersión está especialmente indicada cuando toda la superficie del cuerpo debe ser coloreada o sometida a una modificación de color. Evidentemente la invención no se limita a procedimientos según los cuales toda la superficie del cuerpo es coloreada o sufre una modificación de color. La invención comprende unos procedimientos según los cuales se colorea sólo una parte de la superficie del cuerpo, por ejemplo, una cara de un cuerpo que tenga la forma de una hoja plana o combada. Si se debe colorear o modificar el color de una parte de la superficie solamente, se puede sumergir el cuerpo en el medio de tratamiento, cubriendo el resto de la superficie del cuerpo, por ejemplo, con una capa o un recubrimiento temporal.

15. Como variante, se puede sumergir únicamente la parte del cuerpo a tratar, si la forma de éste lo permite. Como otra variante, se puede mantener el medio en contacto con la porción de superficie a tratar, reteniéndolo mediante una pared sin fin que toma contacto con el cuerpo según el límite de dicha superficie. Como otra variante se puede hacer manar el medio a lo largo de la superficie a colorear. Se puede, evidentemente, adoptar también la técnica de chorro en el caso de que se deba colorear o modificar la coloración de toda la superficie del cuerpo.
- 20.
- 25.
- 30.



407281

5. Cuando se debe colorear o modificar el color, únicamente una parte del cuerpo, evidentemente se puede limitar a esta parte, no solamente el segundo estadio del tratamiento, sino igualmente la primera etapa de dicho tratamiento, en el curso del cual se introduce el agente reductor en el cuerpo.

10. Cuando se efectúa el segundo estadio del procedimiento poniendo una cierta cantidad de medio de tratamiento en estado fundido, en contacto con el cuerpo a colorear, se puede favorecer la uniformidad del tratamiento agitándolo, por ejemplo mediante agitadores. Como variante, se puede agitar el medio inyectándole gas.

15. En el curso de la difusión de los iones metálicos reducibles en el cuerpo a partir de un medio en estado fundido, se puede mantener la concentración requerida de iones metálicos reducibles, por disolución electrolítica de una cierta cantidad de sustancia sólida o líquida que produzca los iones necesarios.

20. Ventajosamente, el medio utilizado por la segunda fase del tratamiento comprende una o varias sales de cinc. Se ha comprobado que la presencia de una o varias sales de cinc en el medio puede favorecer la difusión de iones metálicos reducibles, en la superficie de un cuerpo de vidrio en unas condiciones dadas. Añadiendo una sal de cinc apropiada a un medio que comprenda una sal de cobre, el tinte resulta más oscuro, y se pueden obtener tintas que lleguen hasta el verde o incluso hasta el gris.

30. Ventajosamente, el medio utilizado para el segundo estadio del tratamiento, contiene por lo menos una sal suministradora de los mencionados iones metálicos reducibles, y

407281 27



está escogida entre el grupo: nitratos, cloruros, sulfatos. En general estas sales son fáciles de preparar, de manejar y de utilizar. Además, estas sales están en estado fundido y no se descomponen a las temperaturas consideradas.

5. A consecuencia del enriquecimiento de las capas superficiales del cuerpo de vidrio con agente reductor, en el curso de la primera fase del procedimiento, se pueden obtener muy fácilmente unas coloraciones de densidad útil en el curso de la segunda etapa del tratamiento, incluso si se
10. utiliza, un medio de tratamiento en el compuesto o los compuestos suministradores de iones metálicos reducibles, es o son compuestos de plata cuya concentración en el medio de tratamiento es muy pequeña, por ejemplo, netamente inferior al 3% en peso e incluso, en casos inmejorables, más pequeña
15. que 100 partes por millón en peso, como se ha señalado anteriormente. Según la concentración de iones de plata en el medio utilizado en el segundo estadio del tratamiento y/o la influencia de otros factores, tales como la presencia o no de coadyuvante, o eventualmente de una sal de cinc, es
20. posible obtener unas coloraciones satisfactorias para asegurar una protección frente a la luz actínica, mediante unas segundas etapas del tratamiento cuya duración está comprendida entre un cuarto de hora y 120 horas, a unas temperaturas de tratamiento comprendidas entre 400° y 540°C. Cuando se
25. utiliza un medio de tratamiento que contenga un compuesto de cobre con una concentración comprendida entre el 40 y el 60% en peso, se pueden obtener unas coloraciones al cobre muy buenas, mediante unas duraciones de la segunda fase del tratamiento, que vaya de 2 a 30 minutos, y unas temperaturas de
30. tratamiento comprendidas entre 550° y 600°C.



407281

Lo que se acaba de reseñar no es más que una ilustración de las condiciones de tratamiento posibles en la segunda etapa del procedimiento y es indudable que unas duraciones y unas temperaturas de tratamiento substancialmente diferentes de las que han sido mencionadas, podrán ser adoptadas si es necesario.

5.

La sal o las sales que constituyen el agente disolvente en el medio de tratamiento utilizado en el segundo estadio del procedimiento, pueden aún cumplir otra función suplementaria a su función de disolvente. Por ejemplo, el agente disolvente puede comprender una sal metálica suministradora de los iones metálicos que se difunden en el cuerpo de vidrio, en intercambio con otros iones, de forma que aportan otras modificaciones de sus propiedades superficiales.

10.

15.

Según ciertos procedimientos conformes a la invención, el agente disolvente comprende iones metálicos (preferentemente iones de metal alcalino) que se difunden en el citado cuerpo, en intercambio con iones más pequeños, y una difusión tal, tiene lugar a una temperatura tal que se introduce tensiones superficiales de compresión en el cuerpo de vidrio y no pueden ceder enteramente durante el tiempo de tratamiento. El cuerpo es, así, templado químicamente, y por consiguiente presenta una mayor resistencia a la rotura, frente a sollicitaciones debidas a esfuerzos de tracción. En el curso de semejante tratamiento de templado químico, se hacen penetrar preferentemente iones potasio en el vidrio, en intercambio con iones sodio más pequeños. Preferentemente, dicho intercambio de iones tiene lugar a una temperatura inferior al "strain point" del vidrio.

20.

25.

30.

Según ciertas formas de realización importantes de



407281

- la invención, el agente disolvente está compuesto enteramente o en la mayor parte por nitrato potásico, y el resto de dicho medio está compuesto enteramente o en su mayor parte por nitrato de plata. Este medio de tratamiento resulta particularmente eficaz para dar la coloración y efectuar el templado químico en el curso del segundo estadio del procedimiento de coloración.
- 5.
- El procedimiento según la invención puede, evidentemente, ser puesto en práctica, no solamente para colorear vidrio incoloro, sino también para modificar la coloración de un cuerpo de vidrio ya coloreado. El procedimiento aplicado a un cuerpo de vidrio ya coloreado es exactamente el mismo que el procedimiento aplicado a un vidrio incoloro. La modificación de la coloración puede comportar una modificación del color o tinte existente o simplemente reforzar o hacer un color o tinte existente más intenso u oscuro, por ejemplo un color o tinte existente producido por un procedimiento anterior, que puede, evidentemente, ser también un procedimiento de la invención.
- 10.
- 15.
- 20.
- Se pueden poner en práctica procedimientos conformes a la invención para conferir diferentes coloraciones a diferentes partes de la superficie de un cuerpo de vidrio. Así, a título de ejemplo, se puede someter un cuerpo de vidrio plano a unos procedimientos conformes a la invención, para conferir coloraciones diferentes a las capas superficiales de caras opuestas del vidrio. Por ejemplo, se puede dar a tales caras opuestas, unas coloraciones amarillas de densidades diferentes.
- 25.
- 30.
- La invención comprende un cuerpo de vidrio que haya sido formado y coloreado o, sometido a una modificación

407281

27



de coloración por un procedimiento según la invención.

- La invención incluye un parabrisas de vehículo, que comprende hojas de vidrio o al menos una hoja de vidrio y al menos una hoja de plástico, cuya hoja de vidrio o al menos una de las mencionadas hojas de vidrio, si hay varias, ha sido coloreada o sometida a una modificación de coloración en al menos una de sus caras, por un procedimiento según la invención, estando tales hojas ensambladas en sus partes marginales o en toda su superficie, con una capa intercalada de materia adhesiva, de cola y/o plástico. Una resina epoxy puede ser utilizada como cola o materia adhesiva. Ventajosamente la capa intercalada comprende una hoja, formada previamente, tal como una hoja de polivinilbutiral. Se da particular importancia a unos parabrisas que comprenden dos de dichas hojas de vidrio (una de las cuales, al menos, ha sido coloreada o sometida a una modificación de coloración) ajustadas con una hoja intercalada, formada previamente, por ejemplo una hoja de polivinilbutiral.

- La invención será mejor comprendida, y se le apreciarán mejor las ventajas, con la lectura de algunos ejemplos no limitativos que ahora siguen.

E J E M P L O 1.

- Una cinta de vidrio de 3 mm de espesor es elaborada a partir de una mezcla vitrificable, según la técnica denominada "Float glass".

El vidrio obtenido se compone de:

71%	SiO ₂
1%	Al ₂ O ₃
14%	Na ₂ O
9%	CaO
4%	MgO



407281

y de pequeñas cantidades de compuestos tales como Fe_2O_3 , SO_3 , K_2O .

5. Según esta técnica bien conocida, el vidrio fundido es conducido a una cuba float que contiene estaño fundido, de forma que el vidrio se sitúa sobre la superficie de este baño, formando una capa flotante que progresa a través de la cuba.

10. En el momento que el vidrio se pone en contacto con el baño de estaño fundido, los iones reductores Sn^{++} penetran en las capas superficiales del vidrio que están en contacto con el metal.

15. Unas hojas de vidrio de $1m \times 0,5m$, recortadas a partir de esta cinta, fueron precalentadas y seguidamente sumergidas en un baño de sales fundidas, compuesto por KNO_3 y un 0,0002% en peso de $AgNO_3$. El baño era mantenido a una temperatura de $470^\circ C$.

Se retiraron las hojas después de 12 horas de permanencia en este baño y las mismas fueron enfriadas.

Estas habían adquirido una coloración amarilla.

20. Se comprobó que la cara que había estado en contacto con el baño de estaño fundido era la que se había coloreado de amarillo y que la otra cara comportaba iones plata, pero no aparecía coloreada por observación visual.

25. La concentración de estaño en la cara de vidrio que había estado en contacto con el baño metálico, era del orden de un 1% en peso.

30. Es posible hacer aparecer eventualmente una coloración en la cara que no ha estado en contacto con el estaño fundido, si se tiene en cuenta el hecho de que la presencia, por encima del baño de estaño, de una atmósfera gaseosa que

407281

27



contenga estaño en estado gaseoso en pequeña proporción, es capaz, no obstante, de difundir iones reductores Sn^{++} en las capas superficiales de la cara superior de la hoja de vidrio.

5. Las hojas de vidrio que habían sido sometidas al tratamiento en el baño de sales fundidas, aparecían no sólo coloreadas sino que presentaban también una alta resistencia mecánica.

10. La resistencia a la rotura por flexión, expresada en términos de tensión máxima, existente en la cara de la hoja solicitada en tracción, era del orden de 100 kg/mm^2 mientras que el mismo vidrio, que no había sido puesto en contacto con el baño de sales fundidas, presenta una resistencia del orden de 7 kg/mm^2 . El aumento de resistencia mecánica del vidrio está ligado al intercambio, en las capas superficiales, simétrico en las dos caras, de iones potasio del baño por iones sodio del vidrio.

E J E M P L O 2.

20. Unas hojas de vidrio de $1\text{m} \times 0,5\text{m}$ y de 3 mm de espesor, obtenidas por un procedimiento y composición idénticos a los del ejemplo 1, han sido sumergidas durante 8 horas en un baño a 470°C compuesto de un 92,5% en peso de KNO_3 y un 7,5% en peso de KCl al que se ha añadido nitrato de plata a razón de un 0,001% en peso.

25. El resultado era idéntico al obtenido en el ejemplo 1, el vidrio estaba coloreado de amarillo en la cara que había estado en contacto con el baño de estaño fundido y que había adquirido una resistencia mecánica elevada.

30. Se repitió seguidamente el mismo ensayo, de un lado, sumergiendo el vidrio durante 120 horas en un baño de sa-

407281²⁷



les fundidas llevado a 400°C y de otro lado, haciéndolo durante 15 minutos a 550°C.

5. El resultado obtenido era el mismo, pero se hizo evidente que es necesario velar para no sobrepasar la temperatura de 550°C, salvo durante tiempos muy reducidos, sino las tensiones de compresión tienen tiempo de ceder y después del enfriamiento, las caras de la hoja han perdido sus tensiones de compresión, en cuyo caso el vidrio obtenido no es más resistente que antes de su tratamiento.

101 Se repitió todavía el mismo tratamiento a 470°C durante 8 horas en un baño que contenía la misma cantidad de AgNO₃ pero en el que se había reemplazado KCl y KNO₃ por un 40% en peso de KCl y un 60% en peso de ZnCl₂.

15. El resultado obtenido era el mismo que el anterior, salvo que el porcentaje de absorción luminosa del vidrio era más importante, lo que demuestra que las sales de cinc ejercen una cierta influencia sobre el procedimiento de tratamiento.

E J E M P L O 3.

20. Unas hojas de vidrio idénticas a las utilizadas en los ejemplos precedentes fueron sumergidas durante 8 horas en un baño de sales fundidas, llevado a 465°C y un compuesto de KNO₃, al que se ha añadido Ag₂SO₄ a razón de un 1% en peso.

25. El vidrio obtenido, después de sacado del baño de sales fundidas, estaba coloreado de amarillo por la cara que había estado en contacto con el baño de estaño fundido y presentaba una resistencia a la rotura por flexión, expresada en términos de tensión máxima existente en la cara de la hoja solicitada en tracción, del orden de 100 kg/cm². La co-

30.



407281

27 JUN 1971

loración, no obstante era más oscura (amarillo-ambar) que en los ejemplos precedentes.

5. Aún se hizo de nuevo el mismo ensayo aumentando la concentración de sulfato de plata hasta un 8% en peso, lo cual tuvo por resultado colorear el vidrio de marrón.

E J E M P L O 4.

10. Una hoja de vidrio cuya composición comprende un 80% de SiO_2 , un 2% Al_2O_3 , un 13% de B_2O_3 , un 3,5% de Na_2O , un 1% de K_2O y una muy pequeña cantidad de Fe_2O_3 , es deslizada sobre la superficie de un baño de estaño fundido a 950°C . Se sumerge seguidamente este vidrio en el baño de sales fundidas, idéntico al del ejemplo 3.

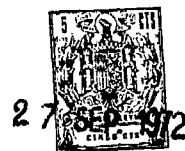
El vidrio obtenido era parduzco en la cara que había estado en contacto con el estaño fundido.

15. E J E M P L O 5.

20. Unas hojas de vidrio idénticas a las utilizadas en el ejemplo 1 y formadas por el procedimiento float, fueron sumergidas durante 12 horas en un baño llevado a 470°C y compuesto por un 92,5% de KNO_3 y un 7,5% de KCl al que se le ha añadido CuCl a razón de un 5% en peso.

25. Después de haber sacado las hojas de vidrio fuera del baño y tras su enfriamiento, se comprobó que la cara que había estado en contacto con el baño de estaño fundido estaba coloreada de rosa y que, de otro lado, el vidrio había adquirido una alta resistencia a la rotura por flexión (corresponde a una tensión máxima en la cara de la hoja solicitada en tracción, del orden de 100 kg/mm^2).

30. Se repitió el mismo ensayo reemplazando la sal disolvente por un 57% en peso de K_2SO_4 y un 43% en peso de ZnSO_4 , y se comprobó que en este caso la coloración obtenida



407281

era verde, lo cual demuestra que la presencia de una sal de cinc en el medio disolvente puede ejercer una influencia sobre el tratamiento.

E J E M P L O 6.

5. Unas hojas de vidrio idénticas a las utilizadas en el ejemplo 1 y formadas por el procedimiento float, fueron sumergidas durante 12 horas en un baño llevado a 470°C y que contenía un 0,001% en peso de AuCl disuelto en KNO_3 .
10. Después de haber sacado las hojas de vidrio fuera del baño y tras su enfriamiento, se comprobó que la cara que había estado en contacto con el baño de estaño fundido, estaba coloreada de rojo y que, de otro lado, el vidrio había adquirido una alta resistencia a la rotura por flexión (corresponde a una tensión máxima en la cara de la hoja solicitada en tracción, del orden de 100 kg/mm^2).
- 15.

E J E M P L O 7.

20. Unas hojas de vidrio idénticas a las utilizadas en el ejemplo 1 y formadas por el procedimiento float, fueron sumergidas en un baño de sales fundidas cuya composición es la siguiente:
- 45% en peso de CuSO_4
 - 20% en peso de Na_2SO_4
 - 35% en peso de K_2SO_4
25. Las hojas son sumergidas en el baño durante 10 minutos a 580°C , luego enfriadas lentamente y enjugadas en agua.
- Se observa una coloración comprendida en la gama de los amarillos al naranja sobre la superficie que ha estado en contacto con el estaño fundido.
- Hace falta destacar que la presencia de iones sodio en el baño ha inhibido la penetración de iones potasio que se
- 30.



407281

intercambian con los iones sodio del vidrio, simétricamente en una y otra cara, de forma que las fuerzas de compresión inducidas en las caras del vidrio son muy pequeñas o casi nulas.

5. Se procedió a un ensayo idéntico, salvo que el 20% de Na_2SO_4 fue reemplazado por un 20% de ZnSO_4 .

La coloración obtenida era gris, lo cual ilustra la influencia de los iones cinc sobre el tratamiento.

14. Haciendo variar las condiciones de temperatura dentro de una gama de 500° a 600°C y la duración del tratamiento desde algunos minutos hasta 24 horas, es posible obtener coloraciones que van del amarillo, naranja, rosa, rojo al verde oscuro e incluso gris.

15. En presencia de sales de cinc, la coloración es siempre muy oscura.

Esto está ligado al hecho de que los iones de cobre sufren en el curso del tratamiento diversos mecanismos complejos de oxi-reducción.

20. En ciertos casos, algunas zonas de la hoja estaban menos coloreadas que otras. Este defecto es suprimido, cuando, durante la inmersión, se inyectan burbujas gaseosas en el medio de sales fundidas.

E J E M P L O 8.

25. Un vidrio de composición: 72,5% SiO_2 , 1,5% Al_2O_3 , 14% Na_2O , 7,5% CaO , 4% MgO , y pequeñas proporciones de K_2O , Fe_2O_3 , SO_3 , en el momento de ser puesto en forma de cinta, es puesto en contacto, cuando su temperatura es del orden de los 800°C , es decir en una cámara de estirado, con una aleación fundida Sn-Sb al 50% en peso.

30. Durante este paso en contacto con la aleación, el

407281

27



estaño y el antimonio penetraron bajo forma iónica en el vidrio, de manera que la superficie que ha estado en contacto con la aleación contiene iones reductores.

5. Una hoja de vidrio, recortada a partir de tal cinta es sumergida en un baño de KNO_3 fundido que contiene un 0,0002% de NO_3Ag en peso, llevado a 465°C durante 12 horas.

El resultado de este tratamiento era, que el vidrio, después del enfriamiento, tenía una resistencia a la rotura por flexión, expresada en términos de la tensión máxima existente en la cara solicitada en tracción, del orden de 80 kg/mm^2 y presentaba una coloración amarilla de las caras que habían estado en contacto con la aleación.

15. Se puede operar de la misma manera, reemplazando la aleación Sn-Sb, por ejemplo, por aleaciones Se-Sn, As-Sn, Bi-Pb, As-Fe, que son líquidas a las temperaturas de formación de la cinta de vidrio, o por vapores de S o de Se que permiten la introducción de iones reductores en la superficie del vidrio.

20. Se puede, aún, operar de modo semejante contactando el vidrio con una de las aleaciones tales como Ce-Sn, Cu-Sb, Mn-Sn, Pb-W o por plomo fundido y seguidamente sumergirlo en un baño que contenga una sal de oro para obtener la coloración roja.

E J E M P L O 9.

25. Unas hojas de vidrio sodocálcico de composición semejante a la de los ejemplos 1 o 8, fueron formadas haciendo deslizar una cinta de vidrio, obtenida a partir de un baño de vidrio fundido, sobre un baño de estaño líquido.

30. Se impuso una diferencia de potencial entre el metal, que sirve de ánodo, y un electrodo puesto en contacto

407281

27 SEP 1972



con el vidrio curso arriba y que sirve de cátodo.

La medida de la corriente que atraviesa este sistema permite controlar la cantidad de estaño introducido en las capas superficiales del vidrio en contacto con el metal fundido.

5.

Se impuso una corriente continua del orden de 100 Ampère, al baño de estaño cuando la cinta de vidrio se deslizaba sobre él. De esta forma se introdujeron iones reductores en el vidrio.

10.

Unas hojas de vidrio así formadas fueron, seguidamente, sumergidas en una mezcla de sales fundidas que comprendía un 90% de NaNO_3 y un 10% de KCl , al cual se había añadido un 0,0002% en peso de AgNO_3 .

15.

Después de 8 horas de inmersión en este baño a 400°C , el vidrio había adquirido una coloración amarillo oscura en la cara de vidrio que había estado en contacto con el estaño fundido.

E J E M P L O 10.

20.

Unas hojas de vidrio fueron formadas haciendo pasar una cinta de vidrio, obtenida a partir de un baño de vidrio fundido, sobre un baño de estaño fundido.

La cinta de vidrio tenía la coloración llamada "bronce", es decir, que contenía en la masa elementos colorantes tales como el hierro y el selenio.

25.

Estas hojas fueron seguidamente sumergidas en un baño de KNO_3 mantenido a 450°C durante 8 horas. La sal fundida contenía además una pequeña cantidad de AgNO_3 , alrededor de 0,004% en peso.

30.

Después de haber sacado las hojas fuera del baño de sales fundidas y tras su enfriamiento, se comprobó que éstas

407281

27 8 1972



se habían vuelto marrón oscuro, la coloración obtenida era ligeramente más absorbente de lo que se podía esperar obtener adicionando la coloración inicial y la coloración debida a la plata. Por otra parte el vidrio tenía una resistencia elevada a la rotura por flexión.

5.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

1. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, a partir de una composición vitrificable, por difusión de una sustancia en las capas superficiales del mismo a partir de un medio de contacto, caracterizado por el hecho de que, en el curso, o después, de la formación del cuerpo de vidrio, se introduce un agente reductor en la superficie del mismo, siendo este cuerpo puesto seguidamente en contacto con un medio que comprende una mezcla de al menos una sal suministradora de iones metálicos reducibles, susceptibles de ser reducidos por dicho agente reductor, con un agente disolvente, constituido por una o varias sales de otro metal u otros metales, en unas condiciones de temperatura tales que los mencionados iones metálicos reducibles se difunden en el citado cuerpo y al menos una parte de los mismos es reducida por el mencionado agente reductor.

10.

15.

20.

2. Procedimiento para la formación y coloración o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según

25.

Res

407281

27



5. la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el agente reductor se difunde en el cuerpo de vidrio a partir de una masa de materia de densidad más elevada que la de la materia de la cual está formado o tratado dicho cuerpo de vidrio.
10. 3. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el agente reductor comprende iones de estaño.
15. 4. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que los iones de estaño se difunden en el cuerpo a partir de una masa de estaño fundido.
20. 5. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el agente reductor comprende iones de elementos representados en el grupo: Pb, Cu, As, Sb, Bi, S, Ce, Fe, Se, V, Cr, Mn, Mo, W.
25. 6. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la concentración del agente reductor en al menos una parte de la superficie del cuerpo de vidrio es de al menos un 1% en peso, antes de la difusión de los iones metálicos reducibles en esta parte de la superficie.
30. 7. Procedimiento para la formación y coloración,

Rg

407281

27 SEP 1921



- o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el medio está constituido (con excepción del agente disolvente) enteramente o en su mayor parte por uno o varios compuestos de plata, con una concentración inferior al 10% en peso.
- 5.
8. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que la concentración del compuesto o de los compuestos de plata en el medio es inferior a un 3% en peso.
- 10.
9. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el agente reductor comprende iones estaño que son introducidos en el cuerpo a razón de al menos un 1% en al menos una parte del mismo y la concentración de este o de estos compuestos de plata en el medio es inferior a 100 partes por millón.
- 15.
10. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que el medio está constituido con excepción del agente disolvente, enteramente o en su mayor parte por uno o varios compuestos de cobre con una concentración que no sobrepasa el 50% en peso.
- 20.
- 25.
11. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el medio está constituido por sales en estado fundido.
- 30.

Wey

27



407281

12. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que el medio comprende una o varias sales de cinc.
5. 13. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el medio contiene por lo menos una sal suministradora de los iones metálicos reducibles, escogida dentro del grupo: nitratos, cloruros, sulfatos.
10. 14. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el agente disolvente provee unos iones metálicos que se difunden en el cuerpo en intercambio de iones más pequeños, y esta difusión es efectuada a una temperatura tal que son inducidas unas tensiones de compresión superficiales en el cuerpo de vidrio y que dichas tensiones no pueden ceder enteramente durante el tiempo de tratamiento.
15. 15. Procedimiento para la formación y coloración o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según la reivindicación 14, caracterizado por el hecho de que el agente disolvente proporciona iones potasio que se difunden en el cuerpo de intercambio de iones sodio.
20. 16. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio, según la reivindicación 15, caracterizado por el hecho de que el agente disolvente está constituido enteramente o en su mayor parte por nitrato de potasio y el resto de este medio está compuesto enteramente o en su mayor parte por nitrato de plata.
25. 30.

Rz

407281

27 SEP 1972



17. Procedimiento para la formación y coloración, o modificación de la coloración, de cuerpos de vidrio.

La presente memoria descriptiva consta de treinta y una hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 27 de septiembre de 1972

GLAVERBEL

p.a.