



416175

PATENTE DE INVENCION

377 E.

416175

F.C 24-6-75

Int. Cl.: C03C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR LA FOTOTROPIA EN UN VIDRIO BRUTO NO FOTOTROPICO.

Solicitante: JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN, entidad alemana, residente en Hattenbergstr. 10, 65 Mainz, República Federal Alemana.

La invención se refiere a un procedimiento para la producción por temperatura de vidrio fototrópico.

5. Para la fabricación de vidrios fototrópicos es necesario en la mayoría de los casos un tratamiento

1416175

- 2 -



- por temperatura del vidrio no fototrópico en lo sucesivo designado como vidrio bruto) el cual sin embargo contiene ya todos los componentes requeridos para la fototropía. En la fabricación industrial se enfría el vidrio bruto (todavía no fototrópico) después de la fusión a una temperatura por debajo de 500°C.
5. Finalmente se calienta el vidrio bruto a la denominada temperatura de revenido que según el tipo de vidrio se halla generalmente entre 500°C y 650°C. Esta temperatura de revenido se mantiene durante un largo tiempo (tiempos largos-temperatura
10. de revenido más baja, tiempos cortos-temperatura de revenido más alta). A continuación se enfría el vidrio acabado, ahora fototrópico, a temperaturas ambiente. La literatura da información sobre los procesos que tienen lugar en el vidrio al revenir, por ejemplo Bach und Gliemerth (Glastechn. Ber. 44 -
15. (1971) 305 o J. Amer. Ceram. Soc. 54 (1971) 528). Sobre todo los vidrios fabricados hoy día con contenido de haluro de plata (DBP 1 421 838 o DBP 1 596 847) necesitan condiciones muy precisas a mantener, bajo el punto de vista de exactitud de temperatura y de tiempo en el proceso de revenido.
20. Este cometido se solucionaba hasta ahora debido a que el vidrio enfriado por debajo de 500°C se mete en un horno que se calienta lo más exactamente posible, eléctricamente o mediante gas, atraviesa continuamente el horno cuando este está construido como horno continuo o se saca del
25. horno cuando está construido como horno de cámara, y en cualquier caso abandona de nuevo la zona de temperatura después de un tiempo lo más definido posible. Imprecisiones de aproximadamente 5°C en la altura de la temperatura o del 4% de la duración de revenido traen consigo defectos o bien inhomogeneidades en la fototropía.
- 30.

4761/3

- 3 -



- Así por ejemplo dos pruebas del mismo vidrio bruto después de templar durante 40 minutos 638°C y 643°C respectivamente muestran a simple vista diferencias de coloración claramente visibles en estado iluminado, las cuales son
5. tan fuertes que estos dos vidrios de prueba no son empleables ya al mismo tiempo como vidrios fototrópicos para gafas en una montura única. También se diferencian las propiedades fototrópicas de estos dos vidrios de prueba: Después de la iluminación con luz Xenon XBO 250 W., 25 cm. de separación, la prueba
10. templada a 643°C. tiene una transparencia a la luz a 545 mm de un 3% menor que la prueba templada a 638°C. La velocidad de regeneración de la prueba templada más baja es 2 minutos más rápida referida al período medio.
- Hasta ahora no se ha logrado todavía
15. desarrollar un mejor procedimiento para el tratamiento por temperatura de tales vidrios brutos, sin perjuicio de la calidad de la fototropía.
- Una especial desventaja del procedimiento por temperatura conocido hasta ahora consiste en que la
20. temperatura de revenido t_a se halla notablemente sobre la temperatura de transformación t_g del vidrio fototrópico, de forma que el vidrio se deforma en el proceso de revenido. Por lo tanto hasta ahora solo puede efectuarse un revenido colocando
25. el vidrio sobre suplementos de metal, caolín, chamota, o materiales similares, adoptando el suplemento la forma del vidrio fototrópico en virtud de su propio peso.
- Otra desventaja del procedimiento de
30. revenido conocido hasta ahora consiste en la duración del proceso de revenido que sobrepasa en 4 veces la duración del proceso de fabricación.



416175

5. El objetivo de la invención es un procedimiento sencillo de ejecutar para el revenido del vidrio fototrópico, en el que sobre todo está garantizada la constancia temporal y espacial del campo de temperatura para el revenido. Otro cometido de la invención es conseguir una mejor utilización de la energía térmica empleada para el revenido, o sea elevar el rendimiento del proceso de revenido y abaratar el procedimiento. Finalmente otro cometido de la invención es impedir durante el revenido una deformación de las partes de vidrio preconformadas, por ejemplo vidrios de gafas fototrópicas, semiacabados o acabados, y al mismo tiempo acortar al máximo posible el proceso de revenido.

10. Estos cometidos se solucionan según la invención porque todo el proceso de revenido se traslada a un baño de un líquido que se encuentra a la deseada temperatura de revenido.

15. Se encontró que una inmersión del vidrio bruto a revenir en un fluido calentado a una temperatura de revenido t_a permite una utilización esencialmente mejor de la energía aplicada para revenir mediante mejor transmisión térmica en las caras límite vidrio bruto-líquido-elemento calefactor, en contraposición a la transmisión térmica usual hasta ahora vidrio bruto-aire-elemento calefactor, sin que se observen en esto influencias desventajosas sobre el vidrio bruto o bien el vidrio acabado.

20. Se encontró además que la calidad de un vidrio fototrópico que se hizo fototópico mediante un proceso de revenido efectuado en el líquido, está sometido, en atención a la uniformidad del producto, a fluctuaciones de color e irregularidades de la fototropía esencialmente menores (profundidad de ennegrecimiento después de la iluminación así

25.

30.



como comportamiento de regeneración).

5. Como líquido puede emplearse cualquier sustancia que en la zona de la temperatura de revenido sea líquida, es decir se encuentre por encima de su punto de fusión sin embargo suficientemente por debajo de su temperatura de evaporación o bien de su temperatura de destrucción térmica eventualmente existente, y que no muestre ningún tipo de reacción con el vidrio bruto o bien acabado que pudiera influenciar desventajosamente la calidad de la fototropía o de la superficie del vidrio.
10. Según esto como líquidos puede emplearse se metales, aleaciones de metales, sales o mezclas de sales, fundidos. Los baños conocidos de metales, o bien aleaciones de metales líquidos se muestran sin embargo como menos apropiados por varios motivos. Se mostró por ejemplo que la atmósfera de gas protector necesaria para los baños de S_n o bien de aleaciones Sn estorba mucho en la carga y descarga. Además estos baños de metales tienen un peso específico más alto que el vidrio fototrópico a revenir. Por lo tanto el vidrio flota. A causa de esto la ventaja de la buena transmisión térmica está garantizada solo sobre uno de los lados del vidrio. El otro lado del vidrio está expuesto a la atmósfera del gas protector y a sus grandes fluctuaciones de temperatura. Allí domina una mala transmisión térmica.
15. Por el contrario las sales o bien mezclas de sales fundidas son notablemente mejor apropiadas para la ejecución del cometido según la invención, porque su densidad puede hallarse en la zona de la densidad del vidrio a revenir. Sin embargo, con una densidad claramente menor del caldo en fusión de sal con respecto al vidrio, existe el peligro de deformación
- 20.
- 25.
- 30.



bajo el propio peso, si bien éste es menor que al temperar en aire.

Se encontró que se mantienen los resultados favorables con caldos de sales en fusión cuya densidad es igual o bien algo menor que la del vidrio a revenir. Este campo de tolerancia puede limitarse por

$$D \text{ Caldo de sal fundida} = D \text{ vidrio} + 0 \text{ g/cm}^3 - 0,5 \text{ g/cm}^3,$$

10. donde D representa la densidad.

Con tales masas de sales en fusión se logran con una temperatura de revenido $t_a \leq$ temperatura de transformación $t_g + 150^\circ\text{C}$ las menores deformaciones del vidrio fototrópico. Así por ejemplo es posible con un baño de sal de

28 %	KCl
35 %	KNO
36 %	Ba(NO ₃) ₂
1 %	KMnO ₄

20. con una temperatura de revenido $t_a = 605^\circ\text{C}$. revenir vidrios brutos para gafas con una composición (en partes de peso) de

	SiO ₂	60.35
	B ₂ O ₃	18.05
	Al ₂ O ₃	9.60
25.	P ₂ O ₅	1.00
	K ₂ O	2.00
	Na ₂ O	8.00
	Li ₂ O	2.00
	ZrO ₂	1.00
30.	BaO	2.00



Ag ₂ O	0.30
Cl	0.30
Br	0.25
F	0.80

5. con un tiempo de revenido de 70 minutos para la fototropía, sin que las superficies pulidas muestran ninguna clase de deformación. Calculado sobre 20°C. la densidad del baño de sal supone 2,50 g/cm³, la densidad del vidrio a 20°C. 2,54 g/cm³. La temperatura de transformación del vidrio está en 542°C.
10. (Todas las indicaciones de densidad se refieren a 20°C; las densidades a temperatura de revenido t_a se calculan por separado para el vidrio y el baño de sal).
15. En principio son apropiadas un gran número de sales para este procedimiento. La siguiente tabla contiene algunos ejemplos, estando indicadas también las densidades y las temperaturas de fusión y de ebullición. Sobre la base de estos componentes se pueden elaborar también mezclas de sales para adaptar exactamente la densidad de la mezcla de sal a la del vidrio. Para esto se emplean diagramas de fase de la literatura (por ejemplo Phase Diagrams for Ceramists, Amer. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, USA). De este diagrama de fase resulta si la mezcla de sal es líquida o no a la temperatura de revenido t_a . Las densidades de las mezclas de sal se pueden calcular o determinar gráficamente por las partes proporcionales y densidades de los distintos componentes.
- 20.
- 25.

Se encontró que en virtud de la buena constancia de temperatura de tales baños de sal, que se derivan de la capacidad térmica, pueden desplazarse a más altas temperaturas y más cortos tiempos las condiciones de revenido.

12-3175



Sustancia	Densidad	Temperatura de fusión	Temperatura de ebullición
Sb_2S_3	4,64	550°C	1150°C
As_2S_3	3,43	300°C	707°C
$BaCO_3$	4,43	811°C	1450°C
$BaCl_2$	3,917	925°C	1560°C
$Ba(NO_3)_2$	3,24	592°C	d
$CdBr_2$	5,192	567°C	863°C
$CdCl_2$	4,047	568°C	960°C
CdJ_2	5,670	387°C	796°C
$CaCl_2$	2,15	772°C	1600°C
CaJ_2	3,9563	740°C	1100°C
$CeCl_3$	3,92	848°C	1727°C
$CsBr$	4,44	637°C	1300°C
$CsCl$	3,988	646°C	1290°C
CsF	4,115	682°C	1251°C
CsJ	4,510	621°C	1280°C
CsS_2	-	460°C	800°C
Cs_2S_3	-	217°C	780°C
CrJ_2	5,196	856°C	800°C
$CoCl_2$	3,386	620°C	1049°C
CuF	-	908°C	1100°C
$CuCl$	4,14	430°C	1490°C
$CuCl_2$	3,386	620°C	993°C
CuJ	5,62	605°C	1290°C
$LaCl_3$	3,8 42	860°C	1000°C
$PbBr_2$	6,66	373°C	916°C
$PbCl_2$	5,85	501°C	950°C
PbF_2	8,24	855°C	1290°C
PbJ_2	6,16	402°C	954°C

1476170



Sustancia	Densidad	Temperatura de fusión	Temperatura de ebullición
LiBr	3,464	547°C	1265°C
Li ₂ CO ₃	2,11	723°C	1310°C
LiCl	2,068	614°C	1360°C
LiF	2,635	842°C	1676°C
LiJ	3,495	450°C	1180°C
MgCl ₂	2,316 - 2,33	708°C	1412°C
MnCl ₂	2,977	650°C	1190°C
MnSO ₄	3,25	700°C	850°C
(NiCl ₂)	3,55	1001°C	973°C
KBr	2,75	730°C	1435°C
KCl	1,984	776°C	1500°C
KF	2,48	846°C	1505°C
KNO ₃	2,109	334°C	-
KJ	3,13	686°C	1330°C
(KPO ₃) ₆	2,107	810°C	1320°C
K ₂ SO ₄	2,662	588°C	1689°C
K ₂ S ₄	-	145°C	850°C
K ₂ S ₂	-	470°C	-
K ₂ S	1,805	840°C	-
KMnO ₄	2,703	240°C	-
KJ	3,13	686°C	1330°C
RbBr	3,35	682°C	1340°C
RbJ	3,55	642°C	1300°C
RbCl	1,80	715°C	1390°C
SmBr ₂	5,1	508°C	1880°C
Se	4,81	217,4 - 220°C	684,8°C
AgBr	6,473	43°C	1300°C

416175

-10-



Sustancia	Densidad	Temperatura de fusión	Temperatura de ebullición
AgCl	5,56	455°C	1550°C
AgF	5,852	435°C	1159°C
AgJ	6,010	558°C	1506°C
AgNO ₃	4,352	212°C	444°C
Ag ₂ Se	8,000	880°C	d
Ag ₂ SO ₄	5,45	652°C	1085°C
Ag ₂ S	7,317	825°C	d
NaBO ₂	2,464	966°C	1434°C
NaBr	3,203	755°C	1390°C
Na ₂ CO ₃	2,532	851°C	d
NaCl	2,165	801°C	1413°C
Na ₃ AlF ₆	2,90	1000°C	-
NaF	2,558	988°C	1695°C
Na ₂ PO ₃ F	-	625°C	-
NaJ	3,667	651°C	1304°C
NaNO ₃	2,261	306,8°C	-
NaNO ₂	2,168	271°C	-
Na ₂ SO ₄	-	884°C	-
Na ₂ S ₂ O ₇	2,658	400,9°C	460°C
Na ₂ Te	2,90	953°C	-
Na ₂ WO ₄	4,179	698°C	-
Sr	2,6	774°C	1366°C
SrCl ₂	3,052	873°C	1250°C
SrCl ₂ .SrF ₂	4,18	962°C	-
Sr(NO ₃) ₂	2,986	400°C	645°C
TeCl ₄	3,26	224°C	380°C
TlBr	7,557	480°C	815°C



Sustancia	Densidad	Temperatura de fusión	Temperatura de ebullición
TiCl ₃	7,004	430°C	720°C
Ti ₂ O ₃	9,52	300°C	1080°C
Ti ₂ SO ₄	6,77	632°C	d
ThCl ₄	4,59	770°C	928°C
Sn	5,75	231,89°C	2260°C
Sn	7,28	231,88°C	2260°C
SnCl ₂	3,95	246°C	652°C
SnJ ₂	5,285	320°C	717°C
SnO ₂	6,95	1127°C	1800°C
SnSe	6,179	861°C	-
SnS	5,22	882°C	1230°C
TiJ ₂	4,99	600°C	1000°C
WC ₁₆	3,52	275°C	346,7°C
UBr ₄	5,35	515°C	792°C
UCl ₄	379,84	4,87°C	590°C
UF ₄	6,70	960°C	-
V ₂ O ₅	3,357	690°C	1750°C
YbCl ₂	5,08	702°C	1900°C
YCl ₃	2,67	721°C	1507°C
Zn	7,14	419,47°C	907°C
Zn ₃ Sb ₂	6,33	570°C	-
3ZnO.2B ₂ O ₃	4,22	980°C	-
ZnBr ₂	4,201	394°C	650°C
ZnCl ₂	2,91	283°C	732°C
ZnF ₂	4,95	872°C	1500°C
ZnJ ₂	4,7364	446°C	624°C
Zn(C ₁₂ H ₃₅ O ₂) ₂	-	130°C	-
ZrF ₄	4,43	600°C	-

1416175

- 12 -



Así es posible según el procedimiento de la invención revenir continuamente, con el mismo rendimiento con el que se conforman de vidrio fundido, discos redondos de 60 mm. de diámetro y 4 mm. de espesor de vidrio bruto fototrópico. El rendimiento supuso por ejemplo 12 piezas por minuto, la densidad del vidrio $3,4 \text{ g/cm}^3$. El dispositivo empleado para ésto está representado esquemáticamente en la figura 1, representando I la cámara de precalentamiento, II el espacio sobre el baño de sal, III el baño de sal, IV la cámara de enfriamiento, V la cámara de lavado, VI algunas jaulas receptoras para los vidrios que se revienen, VII la calefacción eléctrica del baño y VIII la cinta transportadora sinfín. Mientras la calefacción eléctrica tenía una sencilla regulación conectada/desconectada con una tolerancia de $\pm 5^\circ$, en el baño reinaba una constancia de temperatura de $\pm 1^\circ$ que en un horno convencional con mejor calefacción eléctrica y circulación de aire es solo conseguible con los mayores esfuerzos.

En este equipo de revenido de revinieron 12 discos redondos, por minuto, continuamente a $t_a = 660^\circ\text{C}$ (éstos son $t_g + 124^\circ$). La composición del vidrio empleado era es ésto en partes de peso (síntesis)

5.	SiO_2	1.50
	B_2O_3	46.30
	Al_2O_3	12.50
10.	PbO	35.60
	KBr	1.44
	KJ	1.44
	LiF	0.29
	Ag_2O	0.38
15.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.01
20.		
25.		
30.		

416175



La densidad del baño de sal a 20°C supuso 3,48 g/cm³. Se componía de

- 65 GeW.-% NaF
- 35 GeW.-% ZnF.

5. La posibilidad de una conducción de temperatura muy precisa al revenir con ayuda de la inmersión de vidrios fototrópicos en líquidos correspondientemente templados posibilita producir al revenir matices de coloración del vidrio en estado iluminado, definidos y controlados, que hasta ahora con la técnica de acabado y revenido usuales se consideran como indeseadas fluctuaciones de la producción.

Además se encontró que durante el revenido de vidrios fototrópicos se pueden ejecutar también al mismo tiempo otros procesos de refinamiento.

15. Así por ejemplo con una composición apropiada del baño de sal puede efectuarse un intercambio de iones en sí conocidos, en y cerca de la superficie del vidrio fototrópico, de tal modo que después del enfriamiento se produce una zona de esfuerzo por compresión en y cerca de la superficie del vidrio, con lo cual aumenta la resistencia del vidrio fototrópico. En esto es especialmente ventajoso el hecho de que este endurecimiento químico por intercambio de iones se efectúa simultáneamente con el revenido, es decir se ahorra un paso de producción.

20. Así por ejemplo se revino durante una hora a 620°C. un vidrio bruto de composición en partes de peso (síntesis)

30.	SiO ₂	53.00
	B ₂ O ₃	15.60
	Al ₂ O ₃	8.70

1416173



	Li ₂ O	2.27
	MgO	2.40
	BaO	7.00
	PbO	6.00
5.	ZrO ₂	0.60
	Ag ₂ O	0.50
	F	0.60
	Cl	0.90
	Br	0.70
10.	CuO	0.04

con una densidad de 2,56 g/cm³, en un baño de sal con densidad 2,30 g/cm³ y composición.

70 GeW.-% LiF

30 GeW.-% LiCl

15. La fototropia se determinó después del revenido como variación de la transparencia a la luz a 545 nm de 92% de transparencia a la luz (sin iluminar) y 29% de transparencia a la luz con XBO 250 W., distancia 30 cm. (iluminado). Se midió el período medio de regeneración. Este supuso 12 minutos. Una vez serrado, rectificado y pulido hasta una sección transversal de 0,5 mm. de espesor el vidrio mostró una zona de esfuerzo de compresión de 40 um de espesor con 4.000 nm cm⁻¹ de esfuerzo de compresión.

25. Otra posibilidad para refinar un vidrio fototrópico consiste en efectuar simultáneamente con el proceso de revenido una coloración del vidrio. Para ésta finalidad pueden añadirse al baño de sal óxidos que den color y, que son conocidos generalmente en la química del vidrio como óxidos colorantes y que se difunden dentro del vidrio fototrópico a la temperatura de revenido t_a. Así por ejemplo mediante adición

30.



de 3% en peso de iones de cobre en el baño de sal pudo originarse después del revenido una clara coloración azul verdosa 4% de peso de iones de cobalto produjeron una coloración azul. La fototropia no se perjudica en ningún caso por esto. También la adición 1-3% en peso de sal de plata a la mezcla de sal que se usa para el revenido, puede aportar ventajas; en esto se observó por ejemplo en algunos tipos de vidrio una ligera coloración amarillo-marrón. En todos los casos ensayados esta adición de sal de plata impidió no obstante una difusión de la plata necesaria para la fototropia fuera del vidrio bruto durante el revenido en el caldo de sal en fusión.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania el 22 de Junio de 1972, con el número P 22 - 30 506.2, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR LA FOTOTROPIA EN UN VIDRIO BRUTO NO FOTOTROPICO, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para producir la fototropia en un vidrio bruto no fototrópico, el cual contiene los componentes requeridos para la fototropia, caracterizado porque el vidrio bruto no fototrópico se sumerge en un líquido que tiene una temperatura apropiada para la producción de fototropia,

1416175



hasta que el vidrio es fototrópico.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido es un caldo fundido y consiste en un metal, una aleación de metal, una sal o una mezcla de sales.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la temperatura del líquido se halla sobre la temperatura de transformación del vidrio bruto.

10. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como líquido se emplea una sal o mezcla de sales fundidas que tiene la misma densidad, o una densidad menor que la del vidrio en un máximo de $0,5 \text{ g/cm}^3$.

15. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque el caldo fundido de sales contiene iones que se difunden dentro del vidrio y que después del enfriamiento producen una zona de esfuerzo de compresión en y cerca de la superficie del vidrio.

20. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el caldo fundido de sales contiene iones que se difunden dentro del vidrio y producen una coloración del vidrio.

25. 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se añaden iones Ag en el baño de sal, que impiden que se difundan fuera del vidrio iones Ag.

30. 8.- Procedimiento para producir la fototropía en un vidrio bruto no fototrópico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

1446175

- 17 -



Esta Memoria consta de 17 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 de Julio 1933

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN

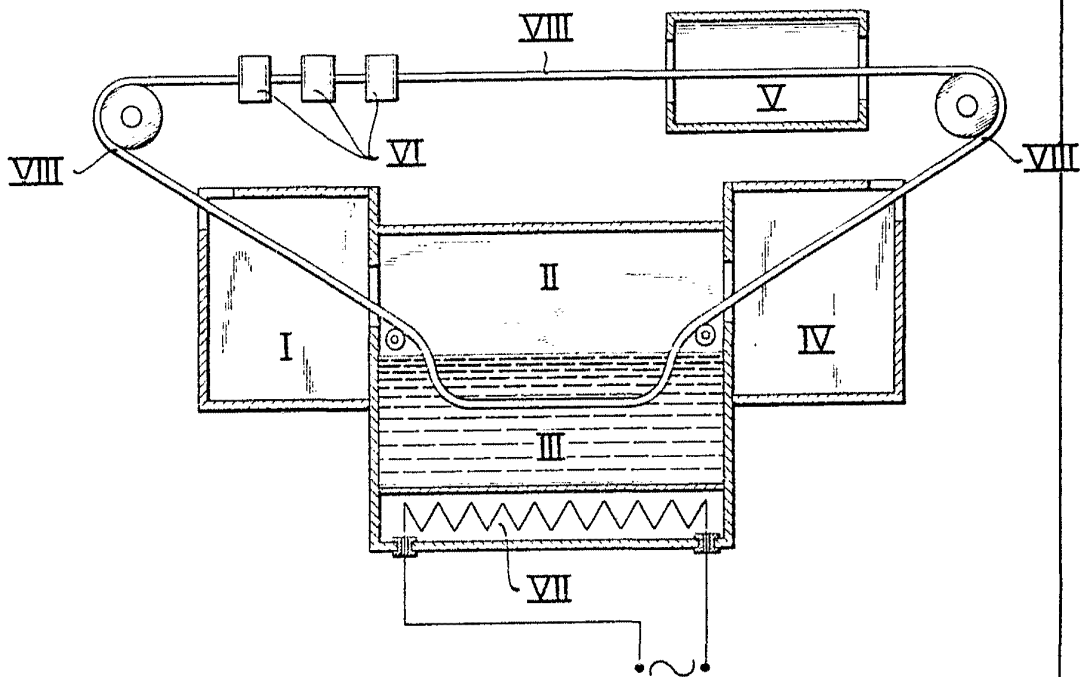
J. GOMEZ AGUIRRE Y MARIN
P.º Firmado: L. Costa Fernández

1416173



FIG.1

VARIANTE



Madrid

G. GONZALEZ AGUIRRE Y CAÑA
Ingenieros de la Clase de Peritos