



Ref. 61792/Bj/mf
Cas 24

418.761

Int. Cl.² C03B

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION CONTINUA DE VIDRIO TRATADO SUPERFICIALMENTE", a favor de la firma suiza TRANSGLAS PATENT- UND LIZENZVERWERTUNGS AG, residente en 7000 CHUR (Canton Graubünden, Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto del presente invento es un procedimiento para la fabricación continua de vidrio tratado superficialmente, en especial con sección transversal en forma de banda, en el que la superficie de vidrio todavía no solidificado es recargada bajo presión con un medio capaz de fluir.

Se conoce un procedimiento de esta clase, en que para mejorar las propiedades físicas del vidrio se recarga éste dentro de determinados límites de viscosidad y dentro de un determinado margen de presiones. Este procedimiento adolece del defecto de que la descomposición térmica



del medio se establece tan prematuramente que se obstruyen las toberas. Esto tampoco puede evitarse mediante un descenso de la temperatura, ya que ello iría ligado con el riesgo de la cristalización y de la difusión defectuosa en la superficie del vidrio.

5.

También se ha propuesto producir de tal manera un recubrimiento de óxido metálico sobre una banda de vidrio, que sobre la banda caliente de vidrio se aplique una combinación de un metal disuelto en un disolvente orgánico,

10.

cuya combinación al establecer contacto con la banda ca-

liente de vidrio se transformaría en el óxido metálico que forma el recubrimiento, dejando libres los productos

combustibles de la reacción. A causa de estos productos

de la reacción es forzoso efectuar el rociado en una cámara

15.

cerrada con atmósfera de gas de protección, si no se

quiere correr el riesgo de una explosión. Por consiguiente

este procedimiento condiciona un dispositivo relativamente

grande y costoso y presenta además la desventaja

de que la difusión del óxido metálico en la superficie

20.

es imperfecta.

En otro conocido procedimiento se produce de tal

manera el recubrimiento de óxido metálico sobre una banda

de vidrio, que sobre ésta se aplica por rociado una solución

de un compuesto metálico transformable en óxido

25.

mediante descomposición térmica. Este procedimiento adolece

de las desventajas específicas del procedimiento de rociado,

a saber, igualmente un dispositivo grandemente

dimensionado, una difusión insuficiente, así como final-



mente un precipitado irregular que conduce a la formación de nubes sobre la superficie del vidrio.

- 5, Finalmente también ha sido propuesto producir el revestimiento de óxido metálico sobre el vidrio de tal manera que se precipiten y se compacten mediante efecto térmico ténues películas de soluciones de combinaciones, las cuales contienen uno o varios óxidos metálicos obtenidos mediante reacción de compuestos orgánicos de titanio con compuestos. También en este caso se trata de un procedimiento de precipitación que posee las desventajas que ya se han indicado.

15. De un modo general, los procedimientos en los que se trabaja con elevadas temperaturas de llama en una atmósfera reductora adolecen de la desventaja decisiva de que se desprende una parte del oxígeno de las capas superiores del vidrio y reduce al óxido metálico. Esto conduce a que sea deteriorada la estructura iónica de la superficie del vidrio, que irremisiblemente está ligada con una modificación de las características de la superficie del vidrio. Con el empleo del gas de protección, que en sí conduce a evitar esta desventaja, existe por otra parte el riesgo de que uno de los óxidos existentes, como el óxido de nitrógeno, óxido de calcio, trióxido de azufre, etc., se vaporicen en pequeñas cantidades, en donde mediante la salida de este óxido de la superficie del vidrio también se presenta una indeseable modificación de las características de la superficie respecto a aquellas características de las capas más profundas del vi-



drío.

- También ha sido propuesto aplicar sobre la superficie del vidrio, mediante una pistola de proyección, medios capaces de fluir con contenido de compuestos metálicos. Sin embargo en el caso de estas pistolas de proyección la presión que puede alcanzarse, y con la cual las partículas inciden contra la superficie del vidrio, es demasiado reducida para poder conseguir un efecto de fusión.
- 5.
10. El presente invento tiene como cometido crear un procedimiento de la clase indicada al principio, en el que pueda prescindirse de los confinamientos térmicos y que puedan evitarse las desventajas de la formación de nubes venenosas o que presenten el riesgo de explosión, así como que conduzca a la obtención de un producto en el que los óxidos metálicos estén esencialmente mejor difundidos y por tanto se caracterice por una mayor resistencia al rascado, mejor resistencia ante los agentes atmosféricos y un efecto de reflexión extraordinariamente bueno, en donde adicionalmente la capacidad de reflexión, comparada con la de los productos de los procedimientos conocidos, lo mismo que el coeficiente de transmisión térmica, se mejoren decisivamente, así como que permita realizar un equipo comparativamente sencillo y transportable en cada explotación de horno trabajando de un modo racional y económico.
- 15.
- 20.
- 25.

El procedimiento de conformidad con el invento se caracteriza porque el recargamiento se realiza bajo una



5. presión de como mínimo 3 atm. rel. y el medio comprende un disolvente y una unión metálica disuelta en el mismo, en donde mediante el recargamiento a presión sobre la superficie del vidrio se obtiene una capa que consta de un óxido metálico difundido por penetración al menos parcialmente en la misma, empleándose al efecto un disolvente prácticamente desprovisto de agua y no venenoso en la forma de vapor y en la concentración de utilización, así como teniendo lugar el recargamiento de la superficie del vidrio con el medio capaz de fluir en una atmósfera con contenido de oxígeno.

10. Al efecto se ha comprobado es ventajoso emplear como medios capaces de fluir aerosoles con capacidad de pirólisis.

15. En lo que sigue se aclara a modo de ejemplo una clase de ejecución del procedimiento de conformidad con el invento a base del dibujo que representa esquemáticamente un equipo para la realización del procedimiento según la clase de ejecución en cuestión.

20. En la clase de ejecución descrita a continuación del procedimiento de acuerdo con el invento debe fabricarse una banda de vidrio de cal sodada convencional con tono de color análogo al bronce y capacidad de reflexión térmica. Al objeto de preparar el medio capaz de fluir en el recipiente de cristal 1 resistente al calor se disuelven 300 g de acetato de manganeso (II) desprovisto de agua en 2 l de ácido acético glacial a una temperatura de aprox. 110°C. Tan pronto ha concluido el proceso

25.



- de solución, que se facilita mediante el mecanismo removedor 2, se hace descender la temperatura a 90°C y a continuación se aduce el concentrado, mediante la bomba 4 que se encuentra en la acometida 3, a través del aparato de filtraje 5, al recipiente de preparación 6. En este recipiente de preparación 6 se realiza una dilución del concentrado mediante la adición de 8 l de ácido acético glacial precalentando a 90°C, el cual alcanza el recipiente de preparación a través de la bomba 7 y la acometida 8.
5. Mediante un removedor 9 se realiza una íntima mezcla del concentrado y del ácido acético glacial que se ha adicionado. Al efecto han mostrado los ensayos que la temperatura en el recipiente de preparación debe situarse como máximo a 30°C por debajo del punto de ebullición del medio disolvente y como mínimo 10°C de su punto de cristalización. En la mezcla se ha de observar que la temperatura en el recipiente de cristalización sea superior a aquella a la cual cristaliza uno de los componentes de la mezcla. La carga de solución preparada de esta manera alcanza a través de la conducción 10 al recipiente colector 11 y desde allí, por mediación de la bomba dosificadora 12, a través de las tuberías 13, a la tobera de recargamiento 14 bajo una presión de aprox. 0,5 atm. rel. en la instalación de recargamiento 15. Mediante un adecuado aislamiento térmico se ha de tener cuidado de que la temperatura de la solución, desde el recipiente de preparación hasta la instalación de recargamiento, permanezca como mínimo prácticamente constante. Asimismo se ha comprobado
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



do es ventajoso que, en contraposición a lo representado en el dibujo, se disponga de tal manera la tubería 13 que presente una cierta pendiente.

5. Mediante la descrita elaboración discontinua de la solución se mantiene con seguridad la relación entre el compuesto metálico y el medio disolvente así como la concentración de la solución, lo cual es de importancia decisiva para la uniformidad y el capeado. Lógicamente podrían disponerse recipientes mayores o varios recipientes para distintos medios.
- 10.

- La tobera 14 se configura por ejemplo como tobera mezcladora y además de estar unida con el recipiente colector 11 está unida con la caldera de gas a presión 16 a través del dispositivo de calentamiento previo 17, desde cuya caldera de gas a presión 16, en la clase de ejecución descrita del procedimiento de conformidad con el invento, se emplea como gas aire a presión precalentado a la temperatura de la solución. El gas a presión que sirve como soporte de la solución, mediante el cual el compuesto metálico disuelto se proyecta bajo una presión de como mínimo 3 atm. rel. y preferentemente de 3 a 8 atm. rel. sobre la superficie del vidrio todavía no solidificado, debe al efecto ser precalentado de tal manera que quede descartada con seguridad una cristalización del compuesto metálico o de los metales disueltos. Asimismo debe dimensionarse de tal manera la potencia de transporte, en cada caso de acuerdo con la clase de tobera, que se garantice una aspiración uniforme de la solución a pre-
- 15.
- 20.
- 25.



si3n constante. Existe tambi3n la posibilidad de renun-
ciar a la instalaci3n de una bomba y en su lugar prever
una acometida de gas precalentado a la caldera 11.

- La tobera puede disponerse estacionariamente o ro-
tativamente, en donde solamente ha de tenerse presente
5. que se mantenga constante el recorrido de la soluci3n pro-
yectada por el rayo de gas sobre la superficie del vidrio
desde la desembocadura de la tobera hasta la superficie del
vidrio, al objeto de evitar de esta manera la formaci3n
10. de capas de cubrici3n de espesores diferentes. El recar-
gamiento de la banda de vidrio debe realizarse preferen-
temente mediante una carrera transversal de la tobera, en
donde el movimiento que atraviesa a la banda de vidrio ha
de realizarse bajo un 3ngulo respecto a la direcci3n de
15. transporte de la banda de vidrio que difiera de 90°.

- En la forma de ejecuci3n, que a modo de ejemplo
se representa en el dibujo, de un dispositivo de recar-
gamiento, la tobera 14 va fijada en el extremo de la ba-
rra de 3mbolo 18 de un grupo 3mbolo/cilindro 18/19, en
20. donde el cilindro 19 es girable alrededor del apoyo ver-
tical 20. En cualquier caso es conveniente asegurar una
posibilidad de ajuste para la tobera 14 hacia todas las
direcciones, para as3 adaptar el dispositivo de recarga-
miento a todos los requisitos que puedan variar. Para
25. evitar el conocido y desventajoso velo gris, se ha com-
probado es ventajoso disponer la tobera de tal manera res-
pecto a la superficie del vidrio, que el rayo medio de
gas no incida perpendicularmente sobre la superficie del



pula de aspiración 23 situada frente a la superficie recargada del vidrio, pero de modo que no tape de un modo definitivo. Esta cúpula está atravesada tanto por las conducciones de aducción para el aire a presión y la solución como también por los órganos de sujeción para la tobera mezcladora. También puede preverse una abertura de mirilla.

- 5.
- En el equipo representado se prevé un recargamiento unilateral del vidrio, pero también podría realizarse el recargamiento de un modo igualmente satisfactorio por los dos lados o por ejemplo con banda de vidrio que transcurre verticalmente.

- 10.
- El vidrio recargado de esta manera posee de manera sorprendente, y como consecuencia de la extraordinaria difusión de los óxidos, una gama completa de características decisivamente mejoradas. Así en el caso de vidrio normal no capeado a base de cal-sosa cáustica, la dureza de rayado en la escala de Mohs es de aprox. 5, en tanto que después del revestimiento es de 6. Asimismo se mejora la resistencia a la flexión y es superior la cantidad de óxidos metálicos difundidos en la superficie del vidrio, lo cual entre otras cosas conduce a una mejoría de la resistencia al rayado y a una más elevada resistencia frente a los agentes atmosféricos. Adicionalmente se ha comprobado que la capacidad de reflexión del vidrio en el campo espectral, lo mismo que el coeficiente de transmisión calorífica, son decisivamente superiores. Así por ejemplo solamente fué posible con ácido clorhídrico hirviendo al 50% poder retirar una capa de óxido de hierro aplica-
- 15.
- 20.
- 25.



do de conformidad con el presente invento. Todos estos sorprendentes resultados pueden ser alcanzados aunque la capa presente un espesor comparativamente muy reducido. La variación de los compuestos metálicos de la clase descrita, es dominio de cada especialista. Por consiguiente se evitan las desventajas de las nieblas de rociado venenosas y que presentan riesgo de explosión.

Para la obtención de estos resultados sorprendentes debe existir una atmósfera oxidante en el lugar de recargamiento, que entre otras cosas impida que se extraiga oxígeno de las capas superiores del vidrio, y con ello que se modifique de modo desfavorable las características de la superficie, en contraposición a aquellas características de las capas situadas más profundamente. Asimismo la atmósfera oxidante tiene como consecuencia en el lugar de recargamiento que por ejemplo un óxido metálico vaporizado pueda ser substituído por otro óxido metálico existente en el medio de recargamiento, de tal manera que puedan subsanarse defectos en la superficie del vidrio.

Esta atmósfera oxidante no solamente se alcanza porque la cúpula de aspiración no cierre herméticamente, sino también mediante la elección de los componentes gaseosos o líquidos del medio de recargamiento, de los cuales alguno debe presentar contenido de oxígeno. En el caso de gas con contenido de oxígeno pueden emplearse fundamentalmente todos los compuestos metálicos en estado soluble, puesto que entonces con el recargamiento se originan los deseados óxidos metálicos, mientras que en la aplicación



- a presión mediante un gas que no tenga contenido de oxígeno, por ejemplo un gas inerte, solamente entran en consideración óxidos metálicos disueltos. Especialmente adecuadas son las sales que son capaces de suministrar en
5. la pirólisis, bajo condiciones de acuerdo con la disposición, una mezcla de correspondientes óxidos.

- Finalmente un recargamiento realizado bajo una presión de como mínimo 3 atm. rel. en atmósfera con contenido de oxígeno provoca el que con las elevadas temperaturas que allí dominan sea posible una descomposición exenta de residuos del medio disolvente en componentes volátiles y no venenosos, en el caso de una adecuada elección de este medio disolvente.
- 10.

- Mediante la atmósfera oxidante en el lugar de recargamiento son asimismo afectadas de tal manera las capas externas de la banda de vidrio, que mediante el recargamiento bajo presión de como mínimo 3 atm. rel. es posible una difusión esencialmente más perfecta de los óxidos metálicos que se forman en la superficie del vidrio.
- 15.
20. Por ejemplo las mediciones han dado como resultado que como mínimo el 60% de los óxidos metálicos se difundían en la superficie del vidrio y formaban una capa superficial completamente uniforme, así como que con un espesor de capa solamente 300 \AA en promedio se reflejaba el
25. 30% de la energía térmica consecuente a la absorción térmica mediante una extinción que actuaba en la totalidad del campo de ondas ópticas. Por consiguiente sucede que con la elección de un medio disolvente como mínimo amplia-



- mente exento de agua y no venenoso en forma de vapor a la concentración de utilización, se simplifica de un modo completamente decisivo la instalación para la realización del procedimiento de recargamiento, no presentando ningún riesgo la realización del procedimiento. Naturalmente es decisiva además la elección del medio disolvente, en tanto el mismo debe ser adecuado para un cierto número de compuestos metálicos y a elevadas temperaturas debe disolver con capacidad de fluir a los compuestos en cuestión, pudiendo además emplearse para el recargamiento inclusive a bajas temperaturas al objeto de impedir una prematura descomposición térmica. Asimismo deben estar en situación de poder llevar el recargamiento sin producción de hidrólisis tanto sales metálicas como compuestos orgánicos metálicos. Se ha comprobado son adecuados como medios disolventes los ácidos sencillos del carbono, como por ejemplo el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico o el ácido butírico. También entran en consideración sobretodo los compuestos orgánicos con como mínimo un grupo hidroxilo, como por ejemplo el butanol, el fenol o el naftol.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

En lo que respecta a los compuestos metálicos puede emplearse un gran número de los mismos, sobre todo óxidos metálicos (en cuyo caso el gas a presión no necesita poseer contenido de oxígeno), sales metálicas, compuestos orgánicos metálicos o finalmente mezclas de los mismos. Al efecto depende naturalmente la elección de los compuestos metálicos sobre todo de la coloración deseada

25.



- del vidrio. Por ejemplo para conseguir una coloración verde y reforzar la reflexión en el campo del infrarrojo, puede emplearse acetato de cromo (III), en donde también aquí como medio disolvente el más adecuado es el ácido acético glacial.
5. En atención a una coloración azul entra en consideración el empleo de compuestos de molibdeno, manganeso o cobalto, para una coloración marrón compuestos de vanadio, manganeso o volframio, en donde naturalmente también puede obtenerse tonalidades mezcla mediante una correspondiente mezcla de los compuestos metálicos en cuestión.
10. La presión de recargamiento debe alcanzar, en cada caso de acuerdo con la solución y la temperatura, como mínimo 3 atm. rel., y preferentemente de 3 a 8 atm. rel., en donde la cantidad de solución aplicada debe ser inferior a 0,05 ml/cm². En el caso de mayores cantidades de solución se presenta una concentración demasiado fuerte, que solamente puede ser reducida de nuevo mediante elevadas presiones de recargamiento, lo cual solamente puede entrar en consideración desde el punto de vista económico cuando en el caso de una combinación de óxidos, el óxido que proporciona el color no tuviera efectividad suficiente si se prescindiera de dichas elevadas presiones de recargamiento. La indicada cantidad de solución por cada
15. cm² de superficie del vidrio debe conducir en lo posible, en dependencia de la composición del vidrio, a prácticamente una reflexión total.
20. El procedimiento descrito, que es sencillo y no
- 25.



5. presenta riesgos, es muy especialmente adecuado para elaborar vidrios refinados en un proceso de trabajo continuado con características mejoradas y de un modo económico y permite conferir al vidrio como material de construcción su función primordial.

= . =

N O T A

10. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 12797/72 del 30.8.72,

15. 1. Procedimiento para la fabricación continua de vidrio tratado superficialmente, en especial con sección transversal en forma de banda, en el que la superficie del vidrio todavía no solidificado es recargado bajo presión con un medio capaz de fluir, caracterizado porque el recargamiento se realiza bajo una presión de como mínimo 3 atmósferas relativas y el medio comprende un disolvente y una unión metálica disuelta en el mismo, en donde mediante el recargamiento a presión sobre la superficie del vidrio se obtiene una capa que consta de un óxido metálico difundido por penetración al menos parcialmente en la misma, empleándose al efecto un disolvente prácticamente desprovisto de agua y no venenoso en la forma de vapor y en la concentración de utilización, así como teniendo lugar el recargamiento de la superficie del vidrio con el medio capaz de fluir en una atmósfera con contenido
- 20.
- 25.

pe



de oxígeno.

5. 2. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el medio capaz de fluir es un aerosol con capacidad de pirólisis.
3. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un gas a presión sin contenido de oxígeno y como unión metálica como mínimo un óxido metálico.
10. 4. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de solución aplicada es inferior a $0,05 \text{ ml/cm}^2$.
15. 5. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque previamente a partir de la unión metálica y del medio disolvente se prepara mediante cocción una solución concentrada, ésta se diluye a continuación en un recipiente de elaboración con el mismo medio disolvente y se mantiene a una temperatura que queda como máximo a 30°C por debajo del punto de ebullición del medio disolvente y como mínimo a 10°C por encima de la temperatura de cristalización más elevada de las uniones metálicas disueltas, a continuación esta solución diluida se aduce discontinuamente a un recipiente colector, desde
20. donde se transporta a una tobera mezcladora unida a una tubería de gas a presión, en donde se mezcla con el gas y se proyecta sobre la superficie del vidrio todavía no solidificado.
- 25.

Ag



6. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque la posición de la tobera respecto a la superficie del vidrio se elige de tal manera que el chorro central a presión forma un ángulo con la dirección del movimiento de avance del vidrio comprendido entre 105° y 112°.

7. Procedimiento para la fabricación continua de vidrio tratado superficialmente.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de diecisiete hojas foliadas y escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, a 28 AGO. 1973

p. p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO

Pe

