



Cas 3384 J - Basacement

COBC

P A T E N T E

D E

I N V E N C I Ó N

a favor de GLAVERBEL-MECANIVER, S. A., entidad belga, domiciliada en Watermael-Boitsfort (Bélgica), 166, Chaussée de la Hulpe, por "PROCEDIMIENTO PARA COLOREAR O MODIFICAR LA COLORACIÓN DE CUERPOS DE VIDRIO FORMADOS A PARTIR DE LOTES VITRIFICABLES".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento de formación de un cuerpo de vidrio a partir de un lote vitrificable y colorear o modificar el color de tal cuerpo al hacer que una substancia se difunda dentro de las capas superficiales del mismo desde un medio de contacto.

5.

Los cuerpos de vidrio coloreado pueden ser hechos formando los mismos a partir de un lote vitrificable que incorpora compuestos colorantes apropiados. Este procedimiento es practicable tan sólo en un número limitado de circunstancias, debido a la necesidad de utilizar una

10.



diferente composición de lote para cada color de vidrio distinto a producir. En la industria de la fabricación del vidrio, y en particular en la producción de vidrio plano, es usualmente mucho más práctico colorear el cuerpo de vidrio después de su formación, de manera que el tratamiento de coloreado puede ser controlado independientemente de la producción del lote vitrificable y del procedimiento de formación del vidrio.

5. Un procedimiento conocido de coloreado del vidrio implica la difusión de la substancia colorante dentro del vidrio a una temperatura elevada. De esta forma, el vidrio puede ser coloreado en una cierta profundidad desde su superficie y el color no se puede quitar por resaca de esta última.

10. Un elemento colorante que es de particular interés para diversos propósitos, es la plata. Las láminas de vidrio que tienen una coloración amarilla o que van del amarillo al marrón, debido a la presencia de la plata que se ha difundido dentro del vidrio, se pueden utilizar, por ejemplo, para los fines de formar vitrales a fin de conseguir un cierto efecto estético o para absorber la luz ultravioleta o la luz visible de onda corta.

15. El coloreado del vidrio mediante la difusión de plata, es un procedimiento que, según se ha comprobado, está sometido a variaciones fortuitas no controlables, debido a las cuales no se pueden reproducir resultados determinados, dentro de los límites requeridos de seguridad, sin una considerable cantidad de costosa experimentación.

201 25.



- En un procedimiento de coloración del tipo de difusión, el vidrio es contactado con un medio de tratamiento que proporciona iones colorantes que se difunden dentro del vidrio. Se creía que el procedimiento se podría realizar repetidamente para colorear una pluralidad de cuerpos de vidrio sin diferencias inadmisibles en la coloración de los diferentes cuerpos, al mantener razonablemente constante la composición del medio de tratamiento. Sin embargo, los experimentos sobre la difusión de iones de plata, han demostrado que cuando se repite un procedimiento después de un intervalo de tiempo, utilizando un medio de tratamiento preparado de acuerdo con las mismas especificaciones que antes y observando la misma temperatura, el tiempo y el proceso de tratamiento tal como en la primera ocasión, se produce frecuentemente una señalada disparidad en los resultados. Este fenómeno permanece inexplicable. Los intentos para remediar esta disparidad modificando la composición del medio de tratamiento, el tiempo de tratamiento o la temperatura, no han proporcionado una solución satisfactoria, siendo demasiado inciertos los efectos para que estos medios resulten practicables. Estas circunstancias han evitado hasta el momento la aplicación industrial de un procedimiento de difusión de plata en los casos donde es importante el control de la calidad del producto.
5. realizar repetidamente para colorear una pluralidad de cuerpos de vidrio sin diferencias inadmisibles en la coloración de los diferentes cuerpos, al mantener razonablemente constante la composición del medio de tratamiento. Sin embargo, los experimentos sobre la difusión de iones de plata, han demostrado que cuando se repite un procedimiento después de un intervalo de tiempo, utilizando un medio de tratamiento preparado de acuerdo con las mismas especificaciones que antes y observando la misma temperatura, el tiempo y el proceso de tratamiento tal como en la primera ocasión, se produce frecuentemente una señalada disparidad en los resultados. Este fenómeno permanece inexplicable. Los intentos para remediar esta disparidad modificando la composición del medio de tratamiento, el tiempo de tratamiento o la temperatura, no han proporcionado una solución satisfactoria, siendo demasiado inciertos los efectos para que estos medios resulten practicables. Estas circunstancias han evitado hasta el momento la aplicación industrial de un procedimiento de difusión de plata en los casos donde es importante el control de la calidad del producto.
10. realizar repetidamente para colorear una pluralidad de cuerpos de vidrio sin diferencias inadmisibles en la coloración de los diferentes cuerpos, al mantener razonablemente constante la composición del medio de tratamiento. Sin embargo, los experimentos sobre la difusión de iones de plata, han demostrado que cuando se repite un procedimiento después de un intervalo de tiempo, utilizando un medio de tratamiento preparado de acuerdo con las mismas especificaciones que antes y observando la misma temperatura, el tiempo y el proceso de tratamiento tal como en la primera ocasión, se produce frecuentemente una señalada disparidad en los resultados. Este fenómeno permanece inexplicable. Los intentos para remediar esta disparidad modificando la composición del medio de tratamiento, el tiempo de tratamiento o la temperatura, no han proporcionado una solución satisfactoria, siendo demasiado inciertos los efectos para que estos medios resulten practicables. Estas circunstancias han evitado hasta el momento la aplicación industrial de un procedimiento de difusión de plata en los casos donde es importante el control de la calidad del producto.
15. realizar repetidamente para colorear una pluralidad de cuerpos de vidrio sin diferencias inadmisibles en la coloración de los diferentes cuerpos, al mantener razonablemente constante la composición del medio de tratamiento. Sin embargo, los experimentos sobre la difusión de iones de plata, han demostrado que cuando se repite un procedimiento después de un intervalo de tiempo, utilizando un medio de tratamiento preparado de acuerdo con las mismas especificaciones que antes y observando la misma temperatura, el tiempo y el proceso de tratamiento tal como en la primera ocasión, se produce frecuentemente una señalada disparidad en los resultados. Este fenómeno permanece inexplicable. Los intentos para remediar esta disparidad modificando la composición del medio de tratamiento, el tiempo de tratamiento o la temperatura, no han proporcionado una solución satisfactoria, siendo demasiado inciertos los efectos para que estos medios resulten practicables. Estas circunstancias han evitado hasta el momento la aplicación industrial de un procedimiento de difusión de plata en los casos donde es importante el control de la calidad del producto.
20. realizar repetidamente para colorear una pluralidad de cuerpos de vidrio sin diferencias inadmisibles en la coloración de los diferentes cuerpos, al mantener razonablemente constante la composición del medio de tratamiento. Sin embargo, los experimentos sobre la difusión de iones de plata, han demostrado que cuando se repite un procedimiento después de un intervalo de tiempo, utilizando un medio de tratamiento preparado de acuerdo con las mismas especificaciones que antes y observando la misma temperatura, el tiempo y el proceso de tratamiento tal como en la primera ocasión, se produce frecuentemente una señalada disparidad en los resultados. Este fenómeno permanece inexplicable. Los intentos para remediar esta disparidad modificando la composición del medio de tratamiento, el tiempo de tratamiento o la temperatura, no han proporcionado una solución satisfactoria, siendo demasiado inciertos los efectos para que estos medios resulten practicables. Estas circunstancias han evitado hasta el momento la aplicación industrial de un procedimiento de difusión de plata en los casos donde es importante el control de la calidad del producto.
25. El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mediante el cual se puede llevar a cabo la coloración del vidrio mediante la difusión de iones de plata y que puede ser repetido más fácilmente para pro-



ducir los mismos o substancialmente parecidos resultados, valorados en términos de coloración de los vidrios. Un segundo objeto de la invención es proporcionar un procedimiento que puede ser controlado finamente para producir una coloración predeterminada del vidrio, mientras que se dejan invariables las condiciones del procedimiento que son de importancia por otros motivos, aparte de los de la coloración del vidrio.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento de formación de un cuerpo de vidrio a partir de un lote vitrificable y la coloración o modificación del color de tal cuerpo, haciendo que una sustancia se difunda dentro de las capas superficiales del mismo desde un medio de contacto, caracterizado porque durante la formación del cuerpo de vidrio, o después de la misma, se introduce un agente reductor dentro de la superficie del cuerpo; porque se prepara un medio de tratamiento que comprende (I) al menos una sal que produce iones de plata reducibles, capaces de ser reducidos por dicho agente reductor, y (II) un agente diluyente, constituido por una o más sales de otro metal o metales, siendo formulado dicho medio en dependencia de las medidas del potencial eléctrico de forma que el medio tiene un potencial eléctrico de entre -600 y +300 mV; y porque el citado cuerpo, dentro del cual se ha introducido tal agente reductor, es contactado con dicho medio mientras el potencial eléctrico del mismo está en la citada gama y mientras dicho medio está bajo unas condiciones de temperatura tales que los iones



de plata reducibles se difunden desde el medio a dentro del cuerpo y al menos algunos de tales iones son reducidos en el citado cuerpo por el mentado agente reductor.

Este procedimiento proporciona importantes ven

5. tajas.

La primera y más importante ventaja reside en que es relativamente fácil, mediante una repetición del procedimiento en cualquier momento, el llevar a cabo la coloración de otros cuerpos de vidrio de forma que los mismos cumplan, dentro de límites razonablemente estrechos, a las mismas normas de color. Cuando se trabaja, de acuerdo con la presente invención, dentro de la misma gama de potencial eléctrico de -600 hasta +300 mV, el potencial eléctrico resulta un parámetro de control, de forma que en la realización repetida del procedimiento, se pueden conseguir propiedades equivalentes de los cuerpos de vidrio tratados sucesivamente, al mantener los parámetros influyentes conocidos, tales como el tiempo de tratamiento y la temperatura de la concentración de iones, substancialmente los mismos para realizaciones diferentes del procedimiento, y basándose en el control del potencial eléctrico del medio de tratamiento como un parámetro de control.

El procedimiento puede ser efectuado sobre una sucesión de cuerpos de vidrio utilizando la misma masa de medio de tratamiento. En este caso, si bien como es natural, la concentración de los iones de plata del medio de tratamiento debe ser completada de tiempo en tiempo, para compensar el consumo de iones de plata y evitar así varia-



ciones a corto plazo fortuitas que hasta el momento se han producido por razones no identificadas.

- Asimismo, la invención puede llevarse a cabo repetidamente para colorear cuerpos diferentes, en cualquier intervalo de tiempo requerido, utilizando en las distintas ocasiones masas diversas de la misma composición aparente de medio de tratamiento. En este caso, los resultados de las realizaciones sucesivas del procedimiento con las masas sucesivas de medio de tratamiento se repiten fácilmente.
- 5.
- 10.

- Sin embargo, se ha de entender que no quedan excluidas las variaciones en los factores influyentes, aparte del potencial eléctrico, tal como entre una y otra realización de la invención. En otras palabras, mediante la utilización del potencial eléctrico como un parámetro de control dentro de la gama especificada, es posible conseguir resultados que se asemejan a aquellos obtenidos en una puesta en práctica anterior del procedimiento de acuerdo con la invención, aún cuando haya una diferencia entre los diferentes procedimientos con respecto a la concentración de iones de plata en el medio de tratamiento y/o el tiempo de tratamiento y/o la temperatura de tratamiento.
- 15.
- 20.

- Cuando se trabaja bajo condiciones industriales, el procedimiento más práctico es mantener igual o substancialmente iguales, los otros factores influyentes antes mencionados y basarse en la regulación del potencial eléctrico del medio dentro de la gama especificada, con el fin de obtener el resultado requerido.
- 25.



- Si se desea, el potencial eléctrico del medio de tratamiento puede hacerse variar durante una realización determinada del procedimiento, de una forma que sea controlable y registrable durante el periodo de tratamiento.
5. En una subsiguiente realización del procedimiento para colorear otro cuerpo de vidrio, el potencial eléctrico del medio de tratamiento puede ser hecho variar de acuerdo con un programa similar con el fin de reproducir la coloración del cuerpo coloreado anteriormente.
10. Por otra parte, es preferible usualmente que el potencial eléctrico del medio de tratamiento sea substancialmente constante dentro de la gama especificada durante cualquier realización del procedimiento, es decir, durante la realización del procedimiento para colorear un
15. cuerpo de vidrio o para colorear dos o más cuerpos de vidrio simultáneamente, utilizando la misma masa de medio de tratamiento. Entonces el procedimiento puede ser reproducido más fácilmente, ya que en una subsiguiente realización del mismo, utilizando un medio de tratamiento de la
20. misma composición aparente, se puede conseguir una coloración similar del vidrio manteniendo el potencial eléctrico del medio a un valor que es asimismo constante dentro de la gama especificada. Normalmente, la coloración requerida se reproducirá si aquel valor del potencial eléctrico
25. es el mismo que el valor del potencial eléctrico del medio utilizado en la realización anterior del procedimiento. Sin embargo, hay que entender que se puede llevar a cabo fácilmente un ajuste del potencial eléctrico hasta un va-



lor superior o inferior, en el caso en que resultase necesario.

- Al llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, en el que el vidrio es coloreado debido a la difusión dentro del mismo de iones de plata que son reducidos luego por el agente reductor ya presente en el mismo, es posible conseguir una coloración tal, que el vidrio tenga propiedades transmisoras de la luz que lo hacen muy adecuado para diversos propósitos, en particular como material para vitrales en situaciones en las que es deseable absorber los rayos dentro de una región muy bien definida en el extremo de la longitud de onda más cortas del espectro visible y en la región ultravioleta. En la producción industrial de tales materiales de vitrales, naturalmente, muy importante el conseguir resultados reproducibles.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Otra ventaja de la invención es el hecho de que las coloraciones especificadas del vidrio pueden llevarse a cabo con un consumo de plata relativamente bajo. Esto tiene, naturalmente, un efecto favorable sobre el precio de los productos. El bajo consumo de plata es posible mediante el empleo de un agente diluyente en el medio de tratamiento. La inclusión de un agente diluyente en el medio de tratamiento es un paso que se aparta completamente de los conocimientos anteriores, relativos a la difusión de substancias colorantes dentro del vidrio, cuyos conocimientos habían considerado como necesario que el medio de tratamiento estuviese formado esencialmente por el com-
- 20.
  - 25.



puesto que proporcionaba los iones requeridos.

- Con respecto a lo anterior, será evidente que las ventajas asociadas al procedimiento de acuerdo con la invención, son debidas a una combinación de factores, a
5. saber, la presencia de un agente reductor en el cuerpo de vidrio con anterioridad a la difusión de iones de plata dentro del mismo, el empleo de un medio de tratamiento que contiene un agente diluyente y, de particular importancia, el empleo de un medio con un potencial eléctrico comprendido dentro de la gama especificada anteriormente.
- 10.

- Ventajosamente, el potencial eléctrico del medio de tratamiento está comprendido entre - 300 y + 100 mV durante el tratamiento del cuerpo de vidrio. Cuando se trabaja dentro de esta gama, el resultado conseguido en términos de coloración del vidrio puede ser reproducido con más seguridad en una siguiente realización de acuerdo con la invención, ya que dentro de aquella gama el efecto del tratamiento sobre el color del vidrio tiende a ser afectado más significativamente por el potencial eléctrico del medio.
- 15.
20. Al respetar el límite inferior de - 300 mV existe menos riesgo de afectar al vidrio de una forma tal que el mismo resulte susceptible al ataque químico debido a los polucionantes de la atmósfera y más susceptible a la iridiscencia. La resistencia a los ataques químicos es importante para los cuerpos de vidrio, como por ejemplo paneles de vidrio, que han de estar expuestos durante largos períodos de tiempo a un ambiente polucionado. La resistencia del vidrio a la iridiscencia es un factor estéticamente im-
- 25.



portante, y es de particular importancia en el caso de vidrio que ha de ser utilizado en ventanillas de vehículos y parabrisas de los mismos. Al mantener el potencial eléctrico por debajo de +100 mV se evitan problemas de alteración del medio de tratamiento.

5.

En ciertas realizaciones muy importantes de la invención, el potencial eléctrico del medio de tratamiento está comprendido en la gama de -100 hasta +50 mV durante el tratamiento del cuerpo de vidrio. Tales realizaciones

10.

poseen la ventaja de que el mantenimiento de esta gama de potencial permite obtener, para una composición del medio de tratamiento, un periodo de tiempo de tratamiento y una temperatura determinados, la máxima pureza de color. Resulta muy adecuado trabajar dentro de dicha gama de -100 hasta

15.

+50 mV cuando se trata vidrio que ha de ser utilizado como paneles de vidrio para vehículos, o como componentes para los mismos.

20.

Se otorga una importancia particular a las realizaciones de la invención en las que el potencial eléctrico del medio de tratamiento está comprendido en la gama de +50 hasta +100 mV durante el tratamiento del cuerpo de vidrio. Los cuerpos de vidrio que han sido tratados mediante tales procedimientos muestran una luminancia elevada, aún conservando una pureza de color relativamente buena.

25.

Tales procedimientos son, por tanto, de importancia particular en la producción de paneles de vidrio de elevado rendimiento. Estambién muy adecuado trabajar dentro de la citada gama de +50 hasta +100 mV cuando se trata vidrio que



ha de ser utilizado en los tubos de televisión en blanco y negro o en lámparas fluorescentes tubulares.

5. En ambas gamas mencionadas de -100 hasta +50 mV y de +50 hasta +100 mV se consiguen cuerpos de vidrio que tienen un estrecho pico de absorción de luz en una posición situada en el extremo de las longitudes de onda más cortas del espectro visible. Los picos mas estrechos se consiguen en la gama de +50 mV hasta +100 mV.

10. El procedimiento de acuerdo con la invencion puede ser efectuado utilizando un medio de tratamiento en forma de una pasta. Sin embargo, el medio está compuesto, de preferencia en su totalidad o substancialmente todo él, por sales fundidas. Con tal medio, es más fácil conseguir una coloración uniforme del cuerpo de vidrio.

15. El medio fundido puede ser rociado sobre el artículo, pero es preferible sumergir éste último dentro del medio fundido por cuanto es más fácil controlar al potencial eléctrico bajo tales condiciones.

20. La invención no está limitada a procedimientos en los que es coloreada toda la superficie del cuerpo. La invención incluye procedimientos en los que sólo parte de la superficie del citado cuerpo es coloreada, por ejemplo una superficie de un cuerpo en forma de una lámina plana o curvada. Si se requiere colorear únicamente una porción de la superficie del cuerpo, el mismo debe ser sumergido en el medio con el resto de la superficie reservada o enmascarada. Alternativamente, cuando la forma del cuerpo lo permita, el resultado requerido puede conseguirse sumergien-
- 25.



do únicamente solo aquella parte del cuerpo que haya de ser coloreada.

- De acuerdo con una realización preferida de la invención, el medio de tratamiento contiene uno o mas compuestos de plata en una concentración, o concentración de agregados, de menos de 100 ppm (partes por millón). Tal procedimiento puede ser utilizado a un bajo coste y permite obtener, no obstante cuerpos de vidrio coloreados que son útiles en lo que concierne a sus efectos fisiológicos y/o decorativos, por ejemplo en las industrias de fabricación de vehículos y en las de construcción.
- 5.
- 10.

- De acuerdo con la concentración de iones de plata en el medio de tratamiento y el valor del potencial eléctrico de este medio, es posible obtener generalmente la coloración requerida para cualquier propósito, en particular en un periodo de tratamiento comprendido en la gama de entre un cuarto de hora y 120 horas, empleando temperaturas de tratamiento de entre 400 hasta 540°C. Estas condiciones de tratamiento se citan únicamente a título de ejemplo. En caso necesario se puede adoptar tiempos y temperaturas de tratamientos substancialmente distintos de los mencionados.
- 15.
- 20.

- La sal o las sales que forman el agente diluyente en el medio de tratamiento pueden realizar una función adicional a la de actuar como agente diluyente. Por ejemplo, este último puede comprender una sal que proporcione iones metálicos que se difunden dentro del cuerpo intercambiándose con otros iones, para llevar a cabo así otras modificaciones de las propiedades de la superficie del cuerpo.
- 25.



5. En ciertos procedimientos de acuerdo con la invención, el agente diluyente proporciona iones metálicos que se difunden dentro del cuerpo intercambiándose por iones más pequeños y esta difusión tiene lugar a una temperatura tal que se induce tensiones de compresión superficiales en el mismo, las cuales no pueden reflejarse completamente durante el tratamiento. Por tanto el cuerpo es templado químicamente y, como consecuencia, tiene una mayor resistencia a la rotura con respecto a esfuerzos de tensión.

10. En dicho tratamiento de templado químico, el agente diluyente proporciona preferiblemente iones de potasio que se difunden dentro del cuerpo en intercambio con iones de sodio, que son más pequeños. El citado intercambio tiene lugar, preferiblemente, a una temperatura situada por debajo del punto de tensión del vidrio.

15. De acuerdo con ciertas realizaciones importantes de la invención, el agente diluyente está compuesto completamente o en parte por nitrato de potasio, y el resto del medio de tratamiento está compuesto completamente o en parte por nitrato de plata. Tal medio es particularmente efectivo para hacer que la coloración y el temple químico se efectúen en una sola operación.

20. Se hace mención especial de los procedimientos de acuerdo con la invención, caracterizados porque el cuerpo de vidrio es inicialmente incoloro, porque las tensiones de compresión de la superficie son inducidas en el cuerpo tal como se ha mencionado anteriormente, y porque el potencial eléctrico del citado medio de tratamiento está contro-

25.



- lado de tal manera que al terminar el tratamiento que produce la coloración del cuerpo mediante plata, el cuerpo tiene una banda de absorción que está centrada en una longitud de onda de entre 405 y 435 mm y tiene una anchura de onda media de no más de 150 mm. Tales procedimientos son muy importantes, ya que los cuerpos resultantes tienen una combinación de propiedades que hacen que los mismos sean muy adecuados en los casos en que es esencial un buen efecto de pantalla con respecto a las radiaciones que son perjudiciales para la vista, y una transmisión de luz relativamente elevada. Los citados cuerpos no sólo tienen aquellas propiedades, sino también una elevada resistencia mecánica debido a las tensiones superficiales de compresión que presentan. Los cuerpos en forma de lámina producidos no mediante tales procedimientos son muy adecuados para ser utilizados como material para vitrales de vehículos y edificios.

- Preferiblemente, el potencial eléctrico del medio de tratamiento y la duración de este último son tales que al final de dicho tratamiento, el cuerpo tiene una luminancia mayor que un 70%. En este caso el cuerpo coloreado tiene un elevado nivel de agudeza visual lo que es de particular importancia en el caso de cuerpos coloreados en forma de lámina que han de ser utilizados como material para paneles de vidrio con especificaciones de compartimiento elevadas, por ejemplo como parabrisas de vehículos o como componentes de tales parabrisas. En ciertos procedimientos de acuerdo con la invención, el potencial eléctrico del



medio de tratamiento y la duración del tratamiento son tales, que al final de este último, el cuerpo tiene una luminancia mayor que 80%. El comportamiento óptico de tales cuerpos es particularmente elevado.

5. Para medir el potencial del medio de tratamiento, el último es puesto en contacto con dos electrodos, por ejemplo sumergiendo dichos electrodos en una mezcla de sales fundidas. Uno de los electrodos está formado con una oblea o alambre de platino, siendo el otro un electrodo de referencia. Un milivoltímetro colocado entre estos dos electrodos permite evaluar la diferencia de potencial entre ellos.

10. El electrodo de referencia utilizado debe ser estable durante todo el periodo de tratamiento de forma que se puedan reproducir las mismas condiciones del potencial eléctrico en otras realizaciones del procedimiento.

15. Es posible utilizar un electrodo de referencia que comprenda un recipiente de vidrio de borosilicato que contiene una cantidad de nitrato de plata y nitrato de potasio, dentro de la cual se suspende una placa de plata que sirve como contacto eléctrico, siendo sumergido dicho electrodo de referencia en el medio de tratamiento y satisfaciendo el siguiente sistema:

20. 
$$\text{Ag/AgNO}_3, 0,1 \text{ molar en KNO}_3 / \text{/borosilicato/ /}$$
 medio de tratamiento.

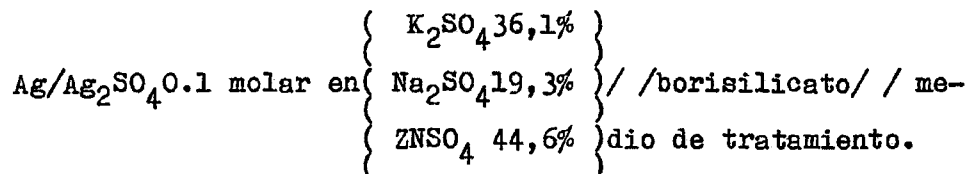
25. Sin embargo, dicho electrodo no tiene una duración satisfactoria. Su potencial se desarrolla en el transcurso del tiempo, de forma que las medidas no pueden ser



continuadas después de unas pocas semanas, o tal vez unos pocos días, a no ser que se compense su deriva.

Es preferible utilizar un electrodo de referencia de sulfato, que retiene un potencial estable durante

5. un periodo de tiempo mayor. Este electrodo satisface el siguiente sistema:



10. El electrodo de referencia está constituido por un tubo de vidrio de borosilicato del tipo "pyrex", que tiene un diámetro externo de 12 mm y está cerrado por un extremo. Este tubo contiene la solución de sulfato de plata. Dentro de dicha solución está sumergida una placa de plata de 0,5 cm<sup>2</sup> de área, sujeta al otro extremo de un segundo tubo de "Pyrex" de un diámetro de 5 mm, a través del cual corre un alambre de conexión de plata de 0,5 mm de diámetro, conectado al voltímetro.

15. Los valores de potencial eléctrico citados en esta memoria son potenciales determinados utilizando tal electrodo de referencia de sulfato.

20. Las condiciones de funcionamiento descritas anterior y seguidamente permiten que el potencial eléctrico del medio de tratamiento sea determinado con una precisión de  $\pm 5$  mV.

25. De acuerdo con ciertas realizaciones de la invención, el medio de tratamiento contiene un carbonato. La presencia de carbonato en este medio es útil para la consecución



de valores de potencial electrico comprendidos dentro de las gamas referidas anteriormente, y a la estabilización del potencial eléctrico del medio. En algunos casos, un medio de tratamiento que no tiene el potencial eléctrico requerido puede ser llevado hasta el mismo simplemente mediante la adición de un carbonato, pero en otros casos es esencial el empleo de otros medios en adición al uso de un carbonato.

5. Se ha comprobado que es posible llevar el potencial eléctrico del medio de tratamiento hasta dentro de una gama de potencial eléctrico requerida y mantenerlo en ella mediante la adición de diversas clases de componentes, tales como, por ejemplo, piro-sulfatos y bicromatos. Mediante el uso de tales aditivos, se puede llevar un medio formado principalmente por nitratos fundidos, hasta un potencial positivo. Sin embargo, en ciertos procedimientos de acuerdo con la invención, en los que el control de potencial eléctrico es más flexible, el potencial eléctrico del medio es influenciado llevando uno o más gases tales como  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$  y vapores de ácido nítrico, a contacto con el medio. Al utilizar uno o más de tales gases, es posible llevar el potencial del medio de tratamiento hasta un valor predeterminado y mantenerlo en tal valor. Además, cuando el medio de tratamiento utilizado es en forma de una mezcla de sales fundidas, el empleo de uno o más de tales gases puede incrementar la uniformidad del tratamiento. Por ejemplo, cuando se utiliza un baño de sales fundidas como medio de tratamiento, el gas o gases pueden ser



inyectados dentro del baño, efectuando así cierta agitación del baño, lo cual es favorable para conseguir una coloración uniforme del cuerpo de vidrio.

- En algunos procedimientos de acuerdo con la invención, se utilizan uno o más de tales gases mezclados con oxígeno. En tales procedimientos, la mezcla de gas afecta al potencial eléctrico del medio, y la influencia ejercida depende de las propiedades de oxígeno de la mezcla. Con el fin de afectar el potencial eléctrico del medio de tratamiento, todo lo que se requiere es arrastrar el  $SO_2$ ,  $CO_2$  u otro gas en el aire y variar la proporción de aire en la mezcla. A título de ejemplo, el potencial eléctrico de un baño compuesto principalmente por nitratos fundidos puede mantenerse en cualquier valor deseado entre -150 mV y +100 mV inyectando dentro del baño  $NO_2$  mezclado con aire en proporciones apropiadas.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Al llevar a cabo un procedimiento de acuerdo con la invención, se introduce un agente reductor en el cuerpo de vidrio durante o después de su formación. La invención puede ser llevada a cabo partiendo de vidrio de composición ordinaria. En las aplicaciones más importantes de la invención, el cuerpo está formado a partir de vidrio sodocálcico de composición ordinaria. Tales vidrios son substancialmente incoloros y en su tratamiento por un procedimiento de acuerdo con la invención se les proporciona un coloreado que es determinado únicamente por tal procedimiento. El agente reductor es introducido en las capas superficiales del cuerpo de vidrio y se concentra conse-
- 20.
  - 25.



5. cuentemente donde la coloración ha de tener lugar. El agente reductor puede comprender, por ejemplo, iones de un elemento simple o iones de más de un elemento. Por ejemplo, los iones reductores pueden ser introducidos haciendo que los mismos se difundan dentro de la superficie del cuerpo desde un medio de contacto.

Ventajosamente, el agente reductor es introducido dentro de la superficie del cuerpo durante su formación.

10. La invención ha probado ser muy útil para colorear vidrio sodocálcico plano y cuerpos formados a partir de tal vidrio. El problema de colorear tales cuerpos de forma predeterminada, finalmente controlada y reproducible se presenta frecuentemente en la industria, por ejemplo en

15. la fabricación de paneles de vidrio curvados o planos (tanto para edificios como para vehículos a motor) o de vidrios para gafas. La invención puede ser utilizada ventajosamente, por ejemplo, para colorear vidrio plano sodocálcico

20. formado por el estirado de vidrio fundido en una cinta continua a través de una cámara de estirado y de una torre de recocido vertical contigua, tal como se hace en el procedimiento convencional de tipo Pittsburgh, o a través de una cámara de estirado y un horno de recocido horizontal contiguo, tal como se hace en el procedimiento de estirado convencional Libbey-Owens.

25.

Quando se aplica la invención a vidrio estirado, el agente reductor puede ser introducido, por ejemplo, en el vidrio mientras es estirado, por ejemplo en la cámara de



estirado.

En los procedimientos más importantes de acuerdo con la invención, el agente reductor es obligado a difundirse dentro del cuerpo de vidrio desde una masa de material de mayor densidad sobre la que dicho cuerpo es formado o tratado. Al combinar así la introducción del agente reductor con la formación o con un tratamiento posterior del cuerpo, es posible producir un cuerpo que tenga las propiedades ópticas finales requeridas dentro de un favorable y corto espacio de tiempo.

Para mencionar un ejemplo de un procedimiento de formación, se puede esparcir vidrio molido como una capa flotante sobre una masa de material de elevada densidad para producir un vidrio plano que tiene una superficie de elevada calidad. Más particularmente, la superficie del vidrio plano que se forma en contacto con el material sobre el que flota el vidrio es de calidad muy elevada.

Es particularmente ventajoso formar este vidrio de flotación sobre un material de densidad elevada y que suministra iones reductores que se difunden dentro del vidrio. En este caso, existe una gran concentración de tales iones reductores en el vidrio plano formado, particularmente en las capas superficiales del lado del vidrio plano que estaba en contacto con el material de elevada densidad. También se puede difundir una cierta cantidad de iones reductores dentro de las capas superficiales del lado opuesto del vidrio plano. La difusión de los iones reductores dentro del vidrio, no afecta en modo alguno las cuali-



- dades ópticas y de superficie de tal vidrio. Es muy ventajoso introducir de esta forma el agente reductor dentro del vidrio, por cuanto después de que se ha formado el vidrio plano del grosor requerido sobre el material de densidad más elevada, todo lo que se requiere para efectuar la coloración es llevar el vidrio en contacto con el medio de tratamiento, que comprende una mezcla de sales metálicas, a un potencial eléctrico apropiado, bajo condiciones de temperatura tales que los iones de plata reducibles se difundan dentro del cuerpo de vidrio y al menos algunos de ellos sean reducidos por dichos iones reductores.
- 5.
- 10.

- Si se requiere, la difusión de los iones reductores, dentro del vidrio se puede hacer de manera que tenga lugar en el depósito de flotación. Alternativamente, dicha difusión se puede efectuar en cualquier momento después de que el vidrio de flotación haya salido del depósito, es decir, después de que el vidrio se ha enfriado.
- 15.

- También es posible tratar vidrio plano formado anteriormente, mientras el mismo flota sobre una masa de material de densidad más elevada. Al tratar el vidrio plano mientras el mismo está flotando, es posible utilizar temperaturas de tratamiento muy elevadas sin riesgo de dañar la superficie del vidrio por contacto de la misma con su soporte. El tratamiento que puede ser efectuado sobre el vidrio flotante incluye, por ejemplo, tratamientos superficiales, es decir, tratamientos en los que el vidrio es calentado suficientemente, mientras el mismo está en contacto con el medio de soporte líquido, para mejorar las
- 20.
- 25.





- El estaño fundido es un medio líquido de elevada densidad, particularmente ventajoso para la fotación de vidrio fundido durante la formación de este o vidrio plano formado anteriormente, durante el tratamiento del mismo tal como se ha indicado ya. Sin embargo, se pueden utilizar otros materiales para hacer flotar el vidrio, por ejemplo, plomo fundido. Los iones de plomo pueden ser utilizados también como agentes reductores, en un procedimiento de acuerdo con la invención, para reducir los iones de plata reducibles.
- 5.
- 10.

El estaño y el plomo no son los únicos elementos capaces de reducir iones de plata reducibles: Ejemplos de elementos útiles que pueden estar presentes en el cuerpo tratado son los siguientes:

Cu, As, Sb, Bi, S, Ce, Fe, Se, V, Cr, Mn, Mo y W.

15. Preferiblemente, la concentración del agente reductor en al menos una porción de la superficie del cuerpo de vidrio es de al menos 1% en peso con anterioridad a la difusión de los iones de plata reducibles dentro de la porción de superficie. Esta proporción de agente reductor, si bien es considerablemente más elevada que la proporción de agente reductor normalmente presente en un vidrio sodocálcico que no ha experimentado ninguna modificación química, por ejemplo vidrio sodocálcico laminado y estirado,
- 20.
25. se puede obtener fácilmente de la forma antes descrita. Cuando la proporción de agente reductor presente en las capas superficiales del cuerpo ha alcanzado el valor requerido, es muy fácil obtener densidades de coloración apreciables,



aunque se utilice un medio de tratamiento que suministra iones  $Ag^+$  en una proporción muy pequeña respecto a la cantidad total del medio, por ejemplo menos de 100 ppm.

5. Los siguientes son ejemplos específicos, que describen procedimiento y productos de acuerdo con la invención con referencia a los dibujos, en los que:

10. La figura 1 es un gráfico mostrando la pureza del tinte contra el potencial del baño de tratamiento; la figura 2 es un gráfico que muestra la transmisión de luz de las láminas de acuerdo con la invención, representada en función de la longitud de onda, y la figura 3 es también una curva de la transmisión de luz en función de la longitud de onda de las láminas de vidrio coloreadas de acuerdo con la invención.

15. EJEMPLO 1.

Se cortaron láminas de vidrio de un grosor de 3 mm y que median 1 mm x 0,3 m a partir de una cinta de vidrio hecha mediante el procedimiento de flotación.

El vidrio tenía la siguiente composición:

71%	$SiO_2$
1%	$Al_2O_3$
14%	$Na_2$
9%	$CaO$
4%	$MgO$

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

Como quiera que todo el vidrio ha sido puesto en contacto con estaño fundido durante su formación, sus



capas superficiales que han estado en contacto con el baño metálico contenían iones de estaños reductores. La concentración de los iones de estaño en la superficie de vidrio que habían estado en contacto con el baño de metal era del orden de 1% en peso.

Las láminas del vidrio fueron precalentadas y sumergidas seguidamente en un baño de sal fundida consistente en  $KNO_3$  al que se le habían agregado un 0,1% en peso de  $K_2CO_3$  y 6,5 ppm de  $AgNO_3$ . Se continuó la inmersión durante 8 horas, mientras que se mantuvo la temperatura del baño a  $450^{\circ}C$ . Se sopló aire continuamente a través del baño durante todo el periodo de tratamiento. El potencial del baño de tratamiento fue comprobado utilizando un electrodo de platino y un electrodo de referencia sumergidos en el medio de tratamiento.

El electrodo de referencia consistía en un tubo de pyrex (vidrio boro-silicato) que contenía una mezcla de sales fundidas con la siguiente composición en peso.

$K_2SO_4$	36,1%
$ZnSO_4$	44,6%
$Na_2SO_4$	19,3%

en la que se disolvió 0,1 mol de  $Ag_2SO_4$ . Se sumergió una placa de plata en esta mezcla de sales fundidas. Un milivoltímetro de elevada impedancia de entrada permitió medir la diferencia del potencial en los terminales de estos electrodos. El potencial del baño medido se mantuvo a -550 mV durante todo el periodo de tratamiento.

Quando se retiraron las láminas de vidrio del ba-



ño, se comprobó que las mismas estaban coloreadas. Las caras de la lámina que habían estado en contacto con el baño de estaño fundido adquirieron una coloración amarillo marrón.

5. La luminancia del vidrio coloreado se calculó a partir de 10 puntos seleccionados en la curva de transmisión en función de la longitud de onda. Estos puntos se seleccionaron como una función de la sensibilidad del ojo y de acuerdo con las especificaciones de la C.I.E. Esta

10. luminosidad era mayor que 80%

Otras láminas de vidrio fueron sumergidas en el mismo baño a la misma temperatura pero el soplado de aire a través del baño fue substituído por el soplado de una mezcla de aire y  $CO_2$  en la proporción de 80%  $CO_2$  y 20% de aire.

15.

Bajo estas condiciones, el potencial del baño fue del orden de -250 mV y se mantuvo a este valor durante todo el periodo de tratamiento.

20. Después de 8 horas de inmersión, las láminas fueron retiradas del baño y coloreadas. Las mismas habían adquirido también una coloración. Las láminas tenían una luminosidad mayor que 80% y una resistencia a la iridiscencia mayor que la de láminas de vidrio idénticas no tratadas.

25. Se ha comprobado que es posible, si se requiere, obtener una coloración en las caras de la lámina que no estaban en contacto con el estaño fundido, debido al hecho de que hay presente una atmósfera gaseosa que con-



tiene una pequeña proporción de estaño de estado gaseoso encima del baño de estaño y es capaz de difundir iones de estaño reductores dentro de las capas de superficie superiores del vidrio flotante.

5. Las láminas de vidrio que han sido sometidas al tratamiento en el baño de sales fundidas, no solo se colorearon sino que tenían una elevada resistencia mecánica debido a la difusión de iones  $K^+$  del baño al vidrio en intercambio con iones  $Na^+$  del vidrio, teniendo lugar este intercambio simétricamente en las dos caras de las láminas.

10. La resistencia a la rotura por flexión de las láminas tratadas, expresada en términos del esfuerzo de tracción máximo soportable en la cara de la lámina expuesta a carga de tensión debido a la flexión, fue del orden de  $100 \text{ kg/cm}^2$ . Como contraste, las láminas de vidrio idénticas que no habían sido tratadas en el baño de sales fundidas tenían una resistencia a la tracción del orden de sólo  $7 \text{ kg/mm}^2$ .

15. Hay que observar que al regular el potencial del baño a valores que se aproximan al límite negativo ( $-300 \text{ mV}$  hasta  $-600 \text{ mV}$ ) la resistencia a la iridiscencia resulta menos buena. Por tanto, a  $-250 \text{ mV}$  la resistencia a la iridiscencia fue del orden de 3 a 4 días, mientras que a  $-550 \text{ mV}$  el vidrio mostró señales de ataque a partir del primer día.
20. La resistencia normal del vidrio a la iridiscencia es de cerca de 3 días.

25. En ensayos comparativos, se trataron dos cuerpos de vidrio similares, durante el mismo periodo de tiempo,



5. en baños de tratamiento separados, idénticos en su composición con el baño especificado anteriormente, estando los baños a la misma temperatura pero no controlándose los potenciales eléctricos de los mismos. Los cuerpos de vidrio fueron coloreados diferentemente al final del periodo de tratamiento.

10. Si se trata lotes sucesivos de láminas de vidrio seguidamente en un baño de la misma composición tal como la citada anteriormente, sin ejercer control alguno del potencial eléctrico del baño, las propiedades ópticas de las láminas de vidrio tratadas y notablemente su coloración, variarán de uno a otro lote.

15. La medida del potencial eléctrico del baño mostrará los cambios del potencial eléctrico en el transcurso del tiempo. Por ejemplo, un baño agitado por inyección de aire y que tiene un potencial eléctrico del orden de -200 mV en el primer día, proporciona láminas coloreadas amarillas. Después de 15 días, el potencial eléctrico del baño fue del orden de -400 mV y produjo una coloración más amarronada de las láminas.

20. Un baño de tratamiento mantenido en contacto con  $CO_2$  y que tiene en el primer día un potencial eléctrico de cerca de -180 mV mostró una caída en el potencial eléctrico de cerca de -300 mV hacia el 15 día. Sobre este periodo de tiempo, la coloración impartida de las láminas tratadas en el baño cambió de amarillo a marrón amarillol

25. EJEMPLO 2.

Se precalentaron y sumergieron láminas de vidrio



similares a las tratadas en el ejemplo 1, dentro de un baño de sales fundidas compuesto de  $\text{KNO}_3$  al que se había agregado 24 ppm de  $\text{AgNO}_3$ . La inmersión duró 8 horas, durante cuyo tiempo se mantuvo la temperatura del baño a 465°C. El potencial eléctrico del baño fue observado durante el periodo de tratamiento, de la misma forma que en el ejemplo 1 y se reguló a un valor de + 250 mV haciendo pasar vapores de  $\text{HNO}_3$  a través del baño.

Las láminas así tratadas tenían, como resultado del tratamiento, una luminancia de 80,7%, una pureza de color de 34,2 y una transmisión de luz con una longitud de onda predominante de 571,3 mm.

La curva de transmisión de luz de las láminas mostró un mínimo en una longitud de onda de cerca de 415 mm y la anchura del pico de absorción a media altura fue de 55 a 60 mm.

Estos resultados se reprodujeron fácilmente tratando otras láminas en el mismo y otro baño, manteniendo el potencial eléctrico al valor especificado. Esto es válido para la gama de potencial eléctrico de +100 mV hasta + 300 mV. En esta gama, el medio de tratamiento se altera más rápidamente y por tanto resulta útil el control del potencial.

### EJEMPLO 3.

Se precalentaron y sumergieron seguidamente láminas de vidrio idénticas a las tratadas en el ejemplo 1, dentro de un baño de sales fundidas, compuesto de  $\text{KNO}_3$  al que se agregaron 24 ppm de  $\text{AgNO}_3$ .



El potencial del medio de tratamiento evaluado de la misma forma que en el ejemplo 1 se mantuvo a  $-170$  mV haciendo pasar  $\text{CO}_2$  a través del baño.

La temperatura del baño fue de  $465^\circ\text{C}$ .

5. Se retiró el vidrio del baño después de 8 horas de tratamiento y se enfrió seguidamente. Se comprobó que las láminas habían adquirido una coloración marrón-ambar que estaba localizada en las capas de superficie en aquel lado de las láminas que habían estado en contacto con el estaño fundido.
- 10.

La luminancia del vidrio fue mejor que un 70%

- Las láminas de vidrio que habían experimentado el tratamiento en el baño de sales fundidas, habían adquirido también una elevada resistencia mecánica como resultado de la sustitución de los iones  $\text{Na}^+$  en el vidrio por iones  $\text{K}^+$  del baño, teniendo lugar dicho intercambio de iones simétricamente en los lados opuestos de las láminas.
- 15.

La resistencia a la rotura por flexión de las láminas fue similar a la de las láminas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1.

20.x

- Los resultados de coloración obtenidos de acuerdo con este ejemplo se pueden reproducir fácilmente. Las láminas de vidrio poseían un tinte específico que correspondía substancialmente a una curva de transmisión de luz con una longitud de onda predominante de  $576$  nm siendo las diferencias en esta característica óptica de entre las láminas diferentes no mayor de  $0,01\%$ .
- 25.

La resistencia a la iridiscencia de las láminas



coloreadas obtenidas, al mantener el potencial en el citado valor de  $-170$  mV fue del orden de 5 a 6 días. Esto es mejor que la resistencia a la iridescencia de los cuerpos coloreados mediante un tratamiento mantenido a un valor más negativo (debajo de  $-300$  mV).

5.

Los productos coloreados mediante un procedimiento en el que el potencial del baño se mantiene a un valor de  $-300$  mV y  $+100$  mV sirve particularmente bien como material de acristalamiento para ser utilizado en edificaciones.

10.

#### EJEMPLO 4.

Se calentaron láminas de vidrio idénticas a las tratadas en el ejemplo 1, y se sumergieron las mismas en un baño de nitrato de potasio fundido, que contenía 8 ppm de  $\text{AgNO}_3$ . El baño se mantuvo a una temperatura de  $480^\circ\text{C}$  durante el periodo de inmersión de las láminas, que fue de 8 horas.

15.

Durante el periodo de tratamiento de algunas de las láminas el potencial del baño se mantuvo a  $-220$  mV mientras que para otras láminas el potencial se mantuvo a  $-100$  mV, soplando  $\text{CO}_2$  a través del baño y agregando al mismo una pequeña cantidad de carbonato de potasio.

20.

Todas las láminas así tratadas fueron coloreadas amarillas de forma reproducible, principalmente en las capas superficiales de los lados de las láminas que habían estado en contacto con el estaño fundido. Las láminas tratadas con un potencial de baño de  $-220$  mV tenían una transmisión de luz con una longitud de orden predominante de  $570$  nm

25.



mientras que las láminas tratadas a  $-100$  mV tenía una transmisión de luz con una longitud de onda predominante de  $572$  nm. Las láminas tratadas a los diferentes potenciales eléctricos tenían las siguientes propiedades ópticas:

	Luminancia	Pureza
$-220$ mV	82,5%	14%
$-100$ mV	83,0%	23%

5. Todas las láminas tratadas tenían una elevada resistencia mecánica, debido a la sustitución de  $\text{Na}^+$  en el vidrio por iones  $\text{K}^+$  del baño de tratamiento, teniendo lugar el intercambio de iones simétricamente en los lados opuestos de las láminas. La resistencia de las láminas a la rotura por flexión fue del mismo orden que la de las láminas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1.

EJEMPLO 5.

15. Un primer lote de láminas de vidrio, idénticas a las tratadas en el ejemplo 1, fue precalentada y sumergida seguidamente durante un periodo de 8 horas en un baño de nitrato de potasio fundido, que contiene 8 ppm de  $\text{AgNO}_3$ . El baño fue mantenido a la temperatura de  $460^\circ\text{C}$ .

20. El potencial eléctrico del baño (medido de la misma forma que en el ejemplo 1) fue mantenido a  $+70$  mV mediante la inyección de una mezcla de aire y  $\text{NO}_2$  dentro del baño.

Las láminas tratadas de esta forma fueron de un color amarillo, estando localizada esencialmente la coloración en las capas superficiales en los lados de las láminas



que habían estado en contacto con el baño de estaño fundido.

5. La curva de transmisión de luz de las láminas tratadas tenía un mínimo en la región comprendida entre 405 mm y 435 mm.

Las láminas tratadas tenían las siguientes características ópticas:

Luminancia 88%

Pureza 14%

10. Anchura de pico de absorción a media altura 50 mm

15. Estas láminas tratadas tenían también una elevada resistencia mecánica debido al intercambio de iones  $\text{Na}^+$  del vidrio por iones  $\text{K}^+$  del baño, teniendo lugar dicho intercambio simétricamente en los lados opuestos de las láminas. La resistencia a la rotura por flexión de las láminas fue del mismo orden que la de las láminas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1.

20. Los resultados obtenidos bajo estas condiciones fueron fácilmente reproducibles, teniendo las láminas una coloración precisa y reproducible con una transmisión de luz caracterizada por una longitud de onda predominante de 570 mm. Las diferencias en las características de transmisión de luz y la pureza del color entre las diferentes láminas no fue mayor de un 1%

25, Manteniendo constantes todas las otras condiciones, se trató un segundo lote de láminas de vidrio utilizando un baño cuyo potencial se mantuvo a +100 mV agregando periódicamente pequeñas cantidades de piro sulfato potásico



al baño de tratamiento  $KNO_3$ .

5. Como resultado de este tratamiento, las láminas de vidrio se colorearon amarillas y mostraron un máximo de absorción de luz en la región de 405 a 435 nm. Las láminas de vidrio tenían también las siguientes características ópticas:

Luminosidad 88,5%

Pureza 11,0%

Anchura del pico de absorción a media altura:

- 101 50 mm aproximadamente.

Las dos series de resultados anteriores muestran que los productos tratados en la gama de potencial eléctrico de +50 mV hasta + 100 mV poseían una luminancia y una pureza de color del mismo orden.

15. Las diferencias entre las láminas tratadas de la misma forma, con respecto a su pureza de color, no excedió de un 1%. Todos los productos obtenidos tenían una coloración que era precisa y reproducible.

20. En una prueba comparativa, se coloreó un tercer lote de láminas de vidrio mediante el mismo procedimiento que el antes descrito, salvo en lo que respecta a que el potencial eléctrico del baño se mantuvo a -200 mV soplando una mezcla de  $NO_2$  y  $O_2$  dentro del baño. Las láminas así tratadas poseían un color correspondiente a una transmisión de luz con una longitud de onda predominante de 572 nm.

25. La coloración estaba esencialmente localizada en las capas de superficie del vidrio en los lados de las láminas que habían estado en contacto con el baño de estaño fundido.



La curva de transmisión de luz de estas láminas de vidrio mostraron un mínimo en la región de las longitudes de onda comprendidas entre 405 y 435 mm. Además, las láminas de vidrio coloreadas tenían las siguientes características

5. ópticas.

Luminancia	84%
Pureza	9%
Anchura del pico de absorción a media altura	138 mm aproximadamente.

10. Las láminas tratadas a este nivel de potencial (-200 mV) poseían, por tanto, una luminancia y una pureza inferior a las de las láminas de los primero y segundo lotes. Sin embargo la disparidad en los resultados entre las diferentes láminas sometidas al mismo tratamiento fue del mismo bajo orden.

15.

EJEMPLO 6.

20. Se efectuaron tres tratamientos diferentes sobre tres lotes de láminas de vidrio, siendo similares los tratamientos a los del ejemplo anterior, siendo todas las condiciones de tratamiento tal como se han especificado en aquel ejemplo, excepto en lo que se refiere al tiempo de tratamiento que fue de 24 horas. Por tanto, el potencial eléctrico del baño en los tres tratamientos diferentes se mantuvo a +100 mV, +70 mV y 9200 mV.

25. Las láminas tratadas fueron coloreadas amarillas y poseían un máximo de absorción de luz en la región de 405 hasta 435 mm.

Los lotes de láminas de vidrio tratadas tenían



las siguientes características ópticas.

Potencial eléctrico	Luminancia	Pureza	Anchura aproximada del pico de absorción a media altura
+ 100 mV	89,5%	12%	50 mm
+ 70 mV	88,3%	14%	50 mm
- 200 mV	77,2%	25,7%	120 mm

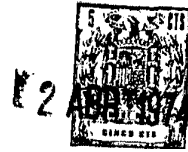
5. Los resultados de cada tratamiento fueron precisos y reproducibles siendo muy pequeñas las diferencias entre las propiedades ópticas de las diferentes láminas sometidas al mismo tratamiento. Las características ópticas de las láminas tratadas fueron paralelas respecto a las obtenidas en el transcurso de un tratamiento que duró 8 horas, es decir una elevada luminancia para un promedio de pureza de color.

10. Los vidrios tratados en un baño de tratamiento mantenido a valores positivos (+50 hasta +100 mV) sirven particularmente bien en la fabricación de tubos de lámparas fluorescentes y tubos de televisión en blanco y negro.

EJEMPLO 7.

15. Se precalentaron tres lotes de láminas de vidrio idénticas a las tratadas en el ejemplo 1, y luego fueron sumergidas sucesivamente durante 24 horas en un baño de nitrato de potasa fundido, que contenía 8 ppm de  $\text{AgNO}_3$ , siendo mantenido el baño a una temperatura de  $465^\circ\text{C}$ .

20. El potencial eléctrico del baño (medido de la misma forma que la descrita en el ejemplo 1) durante los tratamientos sucesivos fue de -100 mV y -75 mV y +60 mV



respectivamente. El baño fue llevado hasta el potencial requerido mediante la inyección en el de una mezcla de gas compuesta de  $\text{NO}_2$  y oxígeno, siendo las proporciones relativas del mismo diferentes para los diversos tratamientos.

5. Todas las láminas tratadas de esta forma fueron de un color amarillo, estando la coloración localizada principalmente en las capas superficiales del vidrio en los lados de las láminas que habían estado en contacto con el estaño fundido.

10. Las curvas de transmisión de luz de todas las láminas tratadas mostraron un mínimo en la región de longitud de onda de entre 405 y 435 nm. La anchura del pico de absorción a media altura fue calculado a partir de los logaritmos de las relaciones entre la transmisión de luz ( $I_0$ )

15. del vidrio incoloro y la transmisión de luz ( $I$ ) del vidrio coloreado. Estos logaritmos, representados en función de las longitudes de onda tenían un máximo para una cierta longitud de onda máxima. Entonces se tomó la longitud de onda

20.  $\lambda \ 1/2$ , para la cual el valor del logaritmo  $I_0$  era la mitad del valor máximo, siendo seleccionada esta longitud de onda de entre la banda de las mayores longitudes de onda. La anchura del pico a media altura es igual a dos veces la diferencia  $\lambda \ 1/2 - \lambda \ \text{max}$ .

25. La pureza del tinte fue evaluada también a partir de las coordenadas tricromáticas en base de los diagramas C.I.E.

La siguiente tabla resume los resultados obtenidos:



2 ABR 1977

Potencial eléctrico	Anchura aproximada del pico de absorción a media altura	Luminancia	Pureza
- 100 mV	75 mm	80,2%	32,0%
- 75 mV	75 mm	81,7%	34,2%
+ 60 mV	75 mm	88,3%	17,5%

5. Se apreciará que la pureza del tinte pasa a través de un máximo entre -100 mV y +50 mV. La figura 1, que muestra la pureza del tinte (expresada como un porcentaje) contra el potencial del baño de tratamiento (expresado en mV) evidencia claramente este resultado.

10. Para el valor de +60 mm (que está fuera de la gama de -100 mV hasta +50 mV) hay que apreciar que la pureza es menos buena que en los otros potenciales pero, por otra parte, la luminancia del producto es mucho más elevada.

15. Todas las láminas tratadas habían adquirido también una elevada resistencia mecánica como resultado del intercambio de iones  $Na^+$  del vidrio por iones  $K^+$  del baño; teniendo lugar dicho intercambio simétricamente en los dos lados de las láminas.

20. La resistencia a la rotura bajo flexión de las láminas tratadas fue del mismo orden que las láminas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1.

Los resultados obtenidos muestran únicamente una variación muy pequeña entre las diversas láminas sometidas al mismo tratamiento. La coloración de las láminas resultó previsible y reproducible. El vidrio coloreado mediante un procedimiento en el potencial eléctrico del baño se mantiene a un valor entre -100 mV y +50 mV sirve par-



particularmente bien en el campo del acristalamiento de los vehículos.

EJEMPLO 8.

5. El tratamiento descrito en el ejemplo precedente fue repetido, siendo la única modificación que la duración de tratamiento fue sólo de 8 horas.

10. Las láminas tratadas fueron coloreadas amarillas, estando la coloración localizada principalmente en las capas de superficie del vidrio en los lados de las láminas que no habían estado en contacto con el estaño fundido.

La curva de transmisión de luz de las láminas poseía un mínimo en la región de longitudes de onda entre 405 y 435 nm.

15. Las características ópticas, evaluadas de la misma forma que en el ejemplo anterior fueron:

Potencial eléctrico	Anchura aproximada del pico de absorción a media altura	Luminancia	Pureza
-100 mV	78	84,6%	17,7%
- 75 mV	67 mm	85,2%	19,0%
+ 60 mV	55	88,6%	13,0%

20. Tal como en el ejemplo 7, estas pruebas muestran que las láminas coloreadas adquieren una máxima pureza de color con un potencial de baño de -75 mV. Por comparación con el ejemplo 7, parece ser, sin embargo, que el valor máximo de la pureza del color difiere según que el tratamiento se realice durante 8 horas o durante 24 horas.



5. Por tanto, estos resultados muestran que en esta gama de potenciales se consigue una pureza razonablemente elevada mientras que la luminancia tiende a decrecer conforme el potencial eléctrico del medio de tratamiento es más negativo.

EJEMPLO 9.

10. A título de comparación con los ejemplos 7 y 8, se sometieron láminas de vidrio a tratamientos tal como se ha descrito en estos ejemplos, sin embargo, con la modificación de que el potencial eléctrico del medio de tratamiento fue llevado hasta -200 mV mediante la adición al baño de una pequeña cantidad de carbonato potásico y soplanado CO<sub>2</sub> a través del baño.

15. Las láminas fueron tratadas respectivamente durante 8 y 24 horas.

En este caso se consiguieron las siguientes características ópticas.

Tiempo	Anchura aproximada del pico de absorción a media altura	Luminosidad	Pureza
8 h	142 mm	84%	9
24 h	122	77,2%	25,5

20. Estas últimas pruebas mostraron claramente que para potenciales más negativos fuera de la gama de -100 mV hasta +50 mV, la luminosidad de los productos resultantes está a un nivel más bajo.

Tal como en el caso de los ejemplos 7 y 8, los



resultados obtenidos de acuerdo con el presente ejemplo mostraron únicamente una pequeña variación, entre láminas diferentes, siendo el tinte de los vidrios preciso y reproducible.

5. EJEMPLO 10.

Se precalentaron lotes de láminas de vidrio idénticas a las tratadas en el ejemplo 1, y luego se sumergieron en un baño de sales fundidas, compuesto de  $\text{KNO}_3$  y que contenía 24 ppm de  $\text{AgNO}_3$ .

10. La temperatura del baño fue de  $465^\circ\text{C}$  y la inmersión de las láminas en el baño se realizó durante 8 horas.

15. Se trató un lote de láminas con el potencial del baño (evaluado tal como se describe en el ejemplo 1) mantenido a  $-330$  mV mediante la adición de pequeñas cantidades de carbonato potasio y soplando  $\text{CO}_2$  a través del baño.

Otro lote de láminas fue tratado mientras se mantuvo el potencial del baño a  $+40$  mV mediante la inyección de una mezcla de aire y  $\text{SO}_2$  dentro del mismo.

20. El primer lote de láminas adquirió un color amarronado como resultado de este tratamiento, mientras que el segundo lote adquirió un tinte amarillo brillante, que estaba localizado principalmente en las capas superficiales del vidrio en los lados de las láminas que habían estado en contacto con el estaño fundido.

25. La luminancia de las láminas de vidrio tratados del primer lote fue del orden de 72% y la de las láminas de vidrio tratados del segundo lote fue del orden de un



81%

- La figura 2 muestra la transmisión de luz (expresada como porcentajes) de las láminas tratadas de acuerdo con este ejemplo expuestas en función de las longitudes de onda (expresadas en mm). La curva -1- se refiere a láminas tratadas a -330 mV. La curva -2- se refiere a las láminas tratadas a +40 mV. La curva -2- muestra un mínimo de transmisión de luz en la región de longitudes de onda entre 405 y 435 mm.
- 5.
10. Todas las láminas de vidrio tratadas adquirieron una resistencia mecánica como resultado del intercambio de iones  $\text{Na}^+$  del vidrio por iones  $\text{K}^+$  del baño, teniendo lugar dicho intercambio simétricamente en las caras opuestas de las láminas.
15. La resistencia a la rotura por flexión de las láminas tratadas fue similar a de las láminas tratadas tal como se describe en el ejemplo 1.
- Los ensayos mostraron que el procedimiento de acuerdo con el ejemplo resultaron en un tintado particular y reproducible del vidrio. Las láminas tratadas a un potencial de +40 mV tenían una transmisión de luz correspondiente a una longitud de onda predominante de 573mm, mientras que las láminas tratadas a -330 mV tenían una transmisión de luz correspondiente a una longitud de onda predominante de 576 mm. La pureza del color de los productos obtenidos fue de un 32,4% a +40 mV y de un 25% a -330 mV y en todo lo que concierne a la propiedad óptica, las diferencias en los resultados entre las diferentes láminas
- 20.
- 25.



tratadas de la misma forma no expedió de un 1%.

Se comprobó que las láminas tratadas a un potencial de baño de +40 mV poseían una pureza de color y una luminosidad más elevada que las láminas tratadas a -330 mV.

5.

EJEMPLO 11.

Una lámina de vidrio de 2,8 mm de grueso fue cortada de una cinta de vidrio hecha mediante el procedimiento de flotación, y fue tratada durante 8 horas en un baño de  $\text{KNO}_3$  fundido, calentado hasta  $465^\circ\text{C}$ . El baño de  $\text{KNO}_3$  contenía 12 ppm de  $\text{AgNO}_3$ .

10.

El potencial del baño (evaluado de la misma forma que en el ejemplo 1) fue mantenido a +40 mV mediante el soplado de una mezcla de oxígeno y  $\text{NO}_2$  a través del baño.

15.

Como resultado de tal tratamiento, la lámina adquirió una coloración amarillenta, localizada en las capas superficiales del vidrio en el lado de las láminas que habían estado en contacto con el estaño fundido. La resistencia mecánica de la lámina tratada fue similar a la de las láminas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1.

20.

La curva que representa la transmisión de luz de la lámina de vidrio coloreado como una función de la longitud de onda de la luz mostraron un mínimo de transmisión de luz en la región de entre 405 y 435 nm.

25.

La lámina de vidrio coloreada fue conectada seguidamente a otra lámina de vidrio más delgada y sin colorear por medio de una delgada lámina intermedia de poli-



vinil-butiral.

La evaluación de las coordenadas tricromáticas de este conjunto a partir de la curva de transmisión de luz en función de la longitud de onda permitió establecer los siguientes datos en base del diagrama de la C.I.E.

5.

Longitud de onda dominante de la luz transmitida	570 mm
Pureza del color	18%
Luminancia	84%

10.

Los resultados conseguidos en este ejemplo fueron reproducibles con un bajo valor de dispersión. La lámina de vidrio tenía un color amarillo caracterizado por una transmisión de luz con una longitud de onda predominante de 570 mm.

15.

Se efectuó un procedimiento similar donde todas las condiciones del tratamiento fueron las mismas que antes, excepto en que el potencial del baño de tratamiento se mantuvo a un valor de -250 mV por la adición de carbonato de potasio y el soplado de CO<sub>2</sub> através del medio de

20.

tratamiento. En este caso, la lámina de vidrio tratado tenía las siguientes características ópticas:

Longitud de onda dominante de la luz transmitida	573 mm
Pureza de color	10,5%
Luminancia	79,0%

25.

La comparación de los resultados obtenidos en los dos niveles diferentes del potencial eléctrico, a saber, +40 mV y -250 mV, muestra claramente que los valores de la



pureza del color y la luminancia decrecen conforme el potencial eléctrico del medio de tratamiento es hecho mas negativo.

EJEMPLO 12.

5. Se cortaron láminas de vidrio de 3 mm de grosor de una cinta de vidrio fabricada mediante el procedimiento de flotación, empleando un baño de estaño fundido, habiendo sido tratado el vidrio durante 8 horas en un baño de  $\text{KNO}_3$  fundido a una temperatura de  $465^\circ\text{C}$ . El baño de
10.  $\text{KNO}_3$  contenía cerca de 16 ppm de  $\text{AgNO}_3$ . El potencial eléctrico del baño fue medido de la misma forma que en el ejemplo 1, empleando un electrodo de platino y un electrodo de referencia, y el valor del potencial eléctrico fue puesto:
15. a) en una primera prueba hasta un valor entre 0 y 20 mV y  
b) en otra prueba hasta -300 mV.

Después de estos tratamientos, se comprobó que las láminas habían adquirido, por una parte una coloración amarillenta, localizada principalmente en la cara que había estado en contacto con el estaño fundido en el baño de flotación, y por otra parte, una elevada resistencia mecánica.

201

Las curvas de transmisión en función de la longitud de onda de la luz, de las láminas de vidrio fueron similares a las curvas mostradas en la figura 2, que pertenecen a las láminas de vidrio tratadas de acuerdo con el ejemplo 10.

25.

En las condiciones a), la curva de transmisión



en función de la longitud de onda de la luz de las láminas muestran una mínima transmisión de luz en la región de las longitudes de onda que van desde 405 hasta 435 mm.

5. La anchura del pico de absorción a media altura, tal como se calculó en el ejemplo 7 fue de 34 mm.

Las coordenadas tricromáticas derivadas de la curva de transmisión de luz en función de la longitud de onda de la misma, permitieron determinar las siguientes características de las láminas de vidrio:

10.		a)	b)
	1) Longitud de onda dominante de la luz transmitida	569,5 mm	573 mm
	2) Pureza de color	14,6%	10,75%
	3) Luminancia	88,17%	82,8%

15. Las láminas coloreadas poseían una característica de color correspondiente a las longitudes de onda dominantes identificadas en la tabla precedente; mostrando estos resultados reproducibles una dispersión muy pequeña.

20. Además, los resultados mostraron que la luminancia decrece fuera de la gama del potencial de -100 mV hasta +40 mV y que la pureza del color es mejor en esta gama.

EJEMPLO 13.

25. Se trataron láminas de vidrio similares a las descritas en el ejemplo 12, de la misma forma en un baño que contenía un 55% en peso de  $KNO_3$  y un 45% en peso de  $NaNO_3$ , a cuyo baño se habían agregado 16 ppm de  $AgNO_3$ .

El potencial eléctrico del baño fue medido y



5. mantenido en una primera y en una segunda pruebas a) y b) a los mismos valores que en el ejemplo 12. Las curvas de transmisión respecto a la longitud de onda de la luz de las láminas de vidrio coloreado se representan en la figura 3. La curva (a) que pertenece a las láminas tratadas bajo condiciones a) exhiben un mínimo en la región de las longitudes de onda que va desde 390 mm hasta 420 mm.

La anchura del pico de absorción a media altura, calculado como en el ejemplo 7 fue de 20 mm.

10. Las láminas tratadas tenían las siguientes características ópticas:

	A)	B)
Longitud de onda dominante de la luz transmitida	570,5 mm	571,6 mm
Pureza de color	28,3%	14,9%
Luminancia	85,42%	82,1%

La dispersión de los resultados con respecto a las longitudes de onda en la que se centra el pico de absorción fue menor (del orden de 0,01%).

15. Además, cuando se utiliza este baño de tratamiento diferente, los valores de luminancia de las láminas tratadas decrecen asimismo cuando uno se aparta de la gama de potenciales de -100 mV hasta +50 mV y la pureza del color es mejor en esta gama de potencial.

20. EJEMPLO 14.

Se trataron láminas de vidrio similares a las descritas en el ejemplo 12, de la misma forma en un baño que contenía  $\text{NaNO}_3$  y 16 ppm de  $\text{AgNO}_3$ . El potencial eléctrico del baño se midió y se mantuvo en una primera y en



una segunda pruebas a) y -b) a los mismos valores que en el ejemplo 12.

5. En las condiciones a), el pico de absorción de luz de la curva de transmisión en función de la longitud de onda de la luz, de las láminas coloreadas fue aun mayor.

La anchura del pico de absorción a media altura, tal como se calculó en el ejemplo 7, fue menor de 20 mm.

10. Las láminas tratadas tenían las siguientes características derivadas de las coordenadas tricromáticas.

	a)	b)
Longitud de onda dominante de la luz transmitida	570 mm	572,4 mm
Pureza del color	40%	12%
Luminancia	84,6%	85%

15. La dispersión de los resultados obtenidos fue pequeña. Además, en las condiciones presentes donde el baño de tratamiento era diferente, la luminancia del producto decrece cuando se aparta de la gama de potencial de -100 mV hasta +50 mV, mientras que la pureza es mejor y es de hecho, excelente, cuando se trabaja en dicha gama de potenciales.

EJEMPLO 15.

20. Se sometieron láminas de vidrio con la siguiente composición en peso:

72,5%	SiO <sub>2</sub>
1,5%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14,0%	Na <sub>2</sub> O
7,5%	CaO
4,0%	MgO



- y que incluían pequeñas cantidades de compuestos tales como  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SO_3$ , a tratamientos idénticos a los descritos en los ejemplos anteriores. Con anterioridad al tratamiento colorante, estas láminas de vidrio fueron calentadas a  $800^{\circ}C$  y puestas en contacto con una aleación fundida de Sn - Sb (50:50 en peso).
- 5.

Al contactar el vidrio con la aleación, el estaño y el antimonio en forma iónica penetraron dentro del vidrio de manera que las superficies de éste que estaban en contacto con la aleación contenían iones reductores.

10.

Los resultados obtenidos en los subsiguientes tratamientos colorantes fueron substancialmente similares a aquellos obtenidos en los correspondientes ejemplos anteriores.

15. EJEMPLO 16.

Se precalentaron y sumergieron láminas de vidrio idénticas a las tratadas en el ejemplo 1, en diferentes baños de tratamiento. Una primera serie de láminas fue sumergida durante 24 horas en un baño de  $KNO_3$  que contenía 3 ppm de  $AgNO_3$ , mantenido a  $-300$  mV mediante inyección de  $-CO_2$ .

20.

Una segunda serie de láminas fue tratada durante 8 horas en un baño de  $KNO_3$ , al que se habían agregado 8 ppm de  $AgNO_3$ , siendo mantenido el baño a  $465^{\circ}C$  y a un potencial de  $-75$  mV durante el tratamiento.

25.

Las series de láminas tratadas poseían la misma resistencia a la rotura por flexión que las láminas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1. Además, las láminas



tenían las siguientes características ópticas.

5. 1) Una coloración, localizada principalmente en la cara que había estado en contacto con el estaño fundido, correspondiente a una transmisión de luz con una longitud de onda dominante de 570 mm
- 2) Una luminancia de 85%
- 3) Una pureza de color de 18,5%

10. Por estas pruebas, es evidente que si el potencial eléctrico del medio de tratamiento es elegido correctamente, es posible conseguir resultados similares en procedimientos diferentes, a pesar de que hayan diferencias en otras condiciones principales del tratamiento, es decir en la temperatura, la composición del medio de tratamiento
15. y la duración del tratamiento.

EJEMPLO 17.

20. Se precalentaron láminas de vidrio idénticas a aquellas tratadas en el ejemplo 1 y fueron sumergidas en diferentes baños de tratamiento. Una primera serie de láminas fue sumergida durante 24 horas en un baño de  $\text{KNO}_3$  que contenía 8 ppm de  $\text{AgNO}_3$ . La temperatura del baño se mantuvo durante el tratamiento a  $465^\circ\text{C}$ , y el potencial eléctrico fue mantenido a  $-200\text{ mV}$  mediante inyección de  $\text{CO}_2$  en el baño. Una segunda serie de láminas fue tratada
25. durante 8 horas en un baño de  $\text{KNO}_3$  que contenía 24 ppm de  $\text{AgNO}_3$  y a  $465^\circ\text{C}$ .

El potencial eléctrico del baño para esta segunda serie de láminas fue de  $+50\text{ mV}$ .



Las láminas coloreadas poseían una resistencia a la rotura por flexión del mismo orden que aquellas tratadas de acuerdo con el ejemplo 1. Las láminas tratadas tenían las siguientes características ópticas.

5. 1) Una coloración, localizada principalmente en la cara que había estado en contacto con el estaño fundido, correspondiente a una transmisión de luz con una longitud de onda dominante de 574 mm.

10. 2) una luminancia de 73,8%  
3) una pureza de color de 32,4%

Estos resultados vuelven a mostrar que es posible obtener resultados similares mediante el tratamiento del vidrio en baños bajo diferentes condiciones de tratamiento, teniendo en cuenta que el potencial eléctrico del medio de tratamiento sea elegido adecuadamente para cada caso.

15.

- . -

#### N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

20. 1. 1. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, haciendo que una substancia se difunda dentro de las capas superficiales del cuerpo de





- vidrio desde un medio de contacto, caracterizado porque durante la formación del cuerpo de vidrio o después de ella se introduce un agente reductor dentro de la superficie del cuerpo; porque se prepara un medio de tratamiento que comprende (I) al menos una sal que suministra iones de plata reducibles capaces de ser reducidos por dicho agente reductor, y (II) un agente diluyente, constituido por una o más sales de otro metal o metales, estando formulado dicho medio en dependencia de las medidas del potencial eléctrico de forma que el mentado medio tiene un potencial eléctrico de entre -600 y +300 mV; y porque el citado cuerpo dentro del cual se ha introducido tal agente reductor es contactado por dicho medio mientras el potencial eléctrico de este último está comprendido en la citada gama y mientras el mismo está bajo unas condiciones de temperatura tales que los iones de plata reducibles se difunden desde el medio al cuerpo y al menos algunos de tales iones son reducidos en el cuerpo por el mentado agente reductor.
5. iones de plata reducibles capaces de ser reducidos por dicho agente reductor, y (II) un agente diluyente, constituido por una o más sales de otro metal o metales, estando formulado dicho medio en dependencia de las medidas del potencial eléctrico de forma que el mentado medio tiene un potencial eléctrico de entre -600 y +300 mV; y porque el citado cuerpo dentro del cual se ha introducido tal agente reductor es contactado por dicho medio mientras el potencial eléctrico de este último está comprendido en la citada gama y mientras el mismo está bajo unas condiciones de temperatura tales que los iones de plata reducibles se difunden desde el medio al cuerpo y al menos algunos de tales iones son reducidos en el cuerpo por el mentado agente reductor.
10. 2. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según la reivindicación 1, caracterizado porque el potencial eléctrico del medio de tratamiento está comprendido en la gama de -300 hasta +100 mV durante el tratamiento del cuerpo.
15. 3. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según la reivindicación 1; caracteri-
- 20.
- 25.





zado porque el potencial eléctrico del medio de tratamiento está comprendido en la gama de -100 hasta +50 mV durante el tratamiento del cuerpo.

4. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según la reivindicación 1, caracterizado porque el potencial eléctrico del medio de tratamiento está comprendido en la gama de +50 hasta +100 mV durante el tratamiento del cuerpo.
5. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de tratamiento está compuesto completa o substancialmente de sales fundidas.
5. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de tratamiento contiene uno o más compuestos de plata en una concentración o concentración de agregado de menos de 100 partes por millón.
6. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente diluyente suministra iones metálicos que se difunden dentro de dicho cuerpo, intercambiándose por iones más pequeñas, y





dicha difusión tiene lugar a una temperatura tal que se induce tensiones de compresión superficiales en dicho cuerpo, cuyas tensiones permanecen al menos en parte al final del tratamiento.

5. 8. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según la reivindicación 7, caracterizado porque el citado agente diluyente suministra iones de potasio que se difunden dentro del cuerpo en intercambio por iones de sodio.

10. 9. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según la reivindicación 8, caracterizado porque el agente diluyente está compuesto completamente o en parte de nitrato de potasio, y el resto del medio de tratamiento está compuesto completamente o en parte de nitrato de plata.

15. 10. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque el potencial eléctrico del medio de tratamiento es controlado de forma que al terminar el tratamiento que produce la coloración del cuerpo por la plata, dicho cuerpo tiene una banda de absorción que está centrada en una longitud de onda comprendida entre 405 y 435 mm y tiene una anchura, a media altura no mayor de 150 mm.

25. 11. Procedimiento para colorear o modificar





- la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según la reivindicación 10, caracterizado porque el potencial eléctrico del medio de tratamiento y la duración del tratamiento son tales que al final del mentado tratamiento el cuerpo tiene una luminancia mayor que 70%
- 5.
12. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio de tratamiento contiene un carbonato.
- 10.
13. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante el tratamiento del cuerpo uno o más gases del grupo:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  y vapores de ácido nítrico es o son puestos en contacto con el medio de tratamiento.
- 15.
14. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según la reivindicación 13, caracterizado porque durante el tratamiento del cuerpo, una mezcla de gases, que comprenden uno o más gases del mentado grupo y oxígeno son puestos en contacto con el medio de tratamiento.
- 20.
15. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante el tratamiento del cuerpo, una mezcla de gases, que comprenden uno o más gases del mentado grupo y oxígeno son puestos en contacto con el medio de tratamiento.
- 25.



ciones anteriores, caracterizado porque el agente reductor es obligado a difundirse dentro del cuerpo del vidrio desde una masa de material de elevada densidad sobre la que tal cuerpo es formado o tratado.

5. 16. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente reductor que es introducido dentro de la superficie del cuerpo de vidrio comprende iones de estaño.

10. 17. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según la reivindicación 16, caracterizado porque los iones de estaño se difunden dentro del cuerpo desde una masa de estaño fundido.

15. 18. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración del agente reductor en al menos una porción de superficie del cuerpo de vidrio es al menos un 1% en peso con anterioridad a la difusión de los iones metálicos reducidos, dentro de tal porción de superficie.

20. 18. Procedimiento para colorear o modificar la coloración de cuerpos de vidrio formados a partir de lotes vitrificables.

25.

La presente memoria descriptiva consta de cin-



cuenta y siete hojas foliadas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Barcelona, 2 de abril de 1974

GLAVERBEL-MECANIVER, S. A.

p.a.

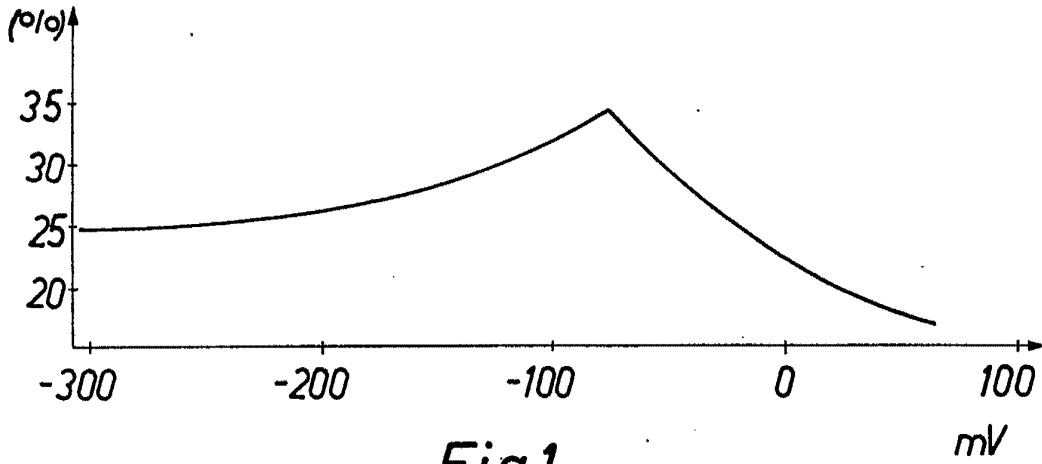


Fig.1.

24.512/2

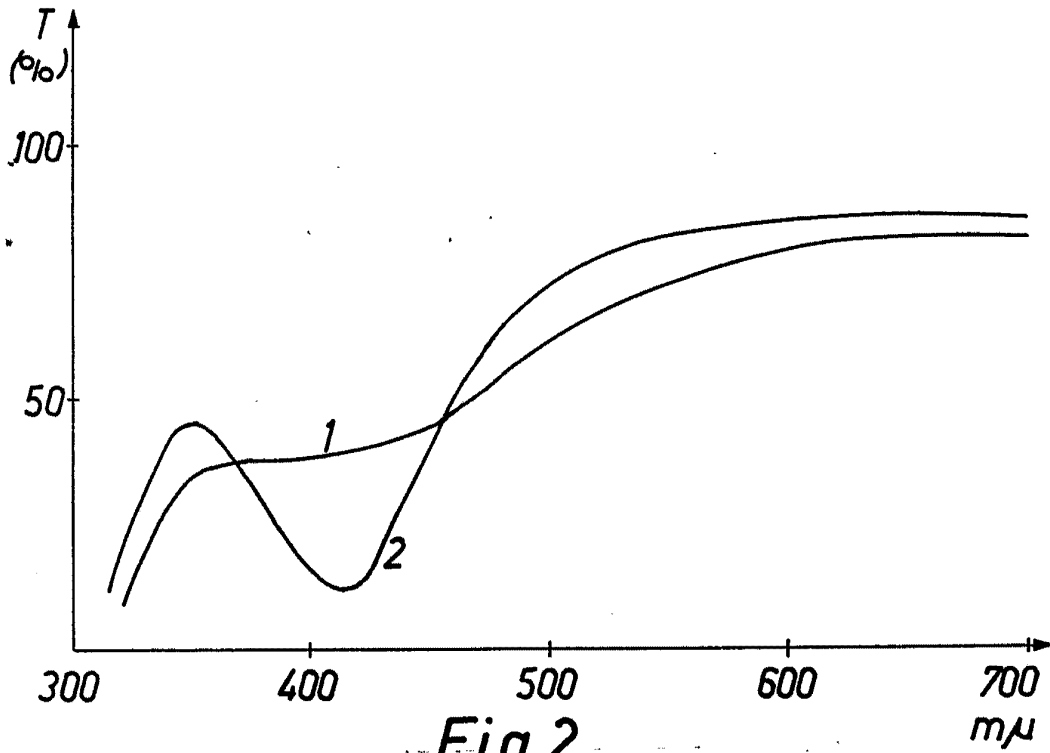


Fig.2.

Barcelona, 2 de abril de 1.974  
p.a.

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to be 'NW' or similar, written over the typed text.



2 ABR 1974

24.512/2

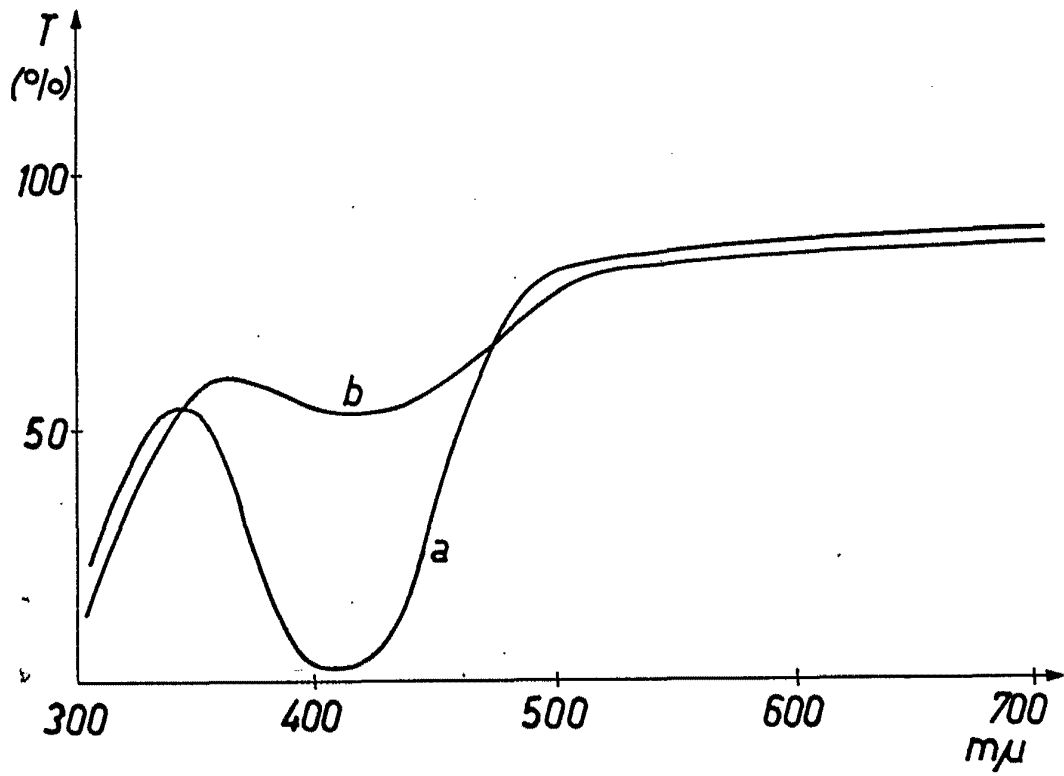


Fig.3.

Barcelona, 2 de abril de 1.974  
p.a.