

434159

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA A FAVOR
DE CORNING GLASS WORKS, DE NACIONALIDAD NORTEAMERICANA - RESI-
DENTE EN CORNING, N.Y. (USA).

S o b r e

METODO PARA PRODUCIR VIDRIO Y/O CUERPOS DE VIDRIO CON PRO-
PIEDADES TERMOPLASTICAS.

Int. Cl.:	C03C 12/00

POOR
QUALITY

La presente invención se relaciona con un procedimiento de una sola etapa para hidratar vidrios de silicato que contienen metal alcalino comenzando con formas de fina dimensión tales como polvos, gránulos, escamas, fibras y hojas delgadas.

5.-

El procedimiento permite el control ajustado de la cantidad de agua absorbida en la estructura del vidrio y, donde el contenido del agua en el vidrio es mantenido dentro de aproximadamente 1-25% en peso, el producto hidratado de los polvos, gránulos, etc, precedentemente citados puede termoplásticamente formarse en artículos de masa firme. Una capa de los polvos anhidros puede aplicarse a un substrato y luego hidratarse insitu para formar pinturas y recubrimientos vidriosos.

10.-

15.-

La hidratación de cuerpos de vidrio de silicato que contiene metal alcalino utilizando un tratamiento en vapor de agua a temperaturas y presiones elevadas ha sido descrito con anterioridad. Por ejemplo, la patente norteamericana número 3.498.802 describe la hidratación

20.-

de polvos de vidrio de silicato alcalino para proporcionar materiales termoplásticos y cementos hidráulicos. Los polvos de vidrio consisten esencialmente en porcentaje molar en base al óxido, de 80-94% de SiO_2 y 6-20% de Na_2O y/o K_2O , comprendiendo el total de estos constituyentes por lo menos 90 mol por ciento de la composición total. Opcionalmente, podrían incluirse diversos óxidos metálicos compatibles tales como PbO , BaO , MgO , B_2O_3 , Al_2O_3 , y ZnO , pero CaO y Li_2O fueron deseablemente evitados. El procedimiento de hidratación involucró poner en contacto los polvos de vidrio con un ambiente

25.-

El procedimiento de hidratación involucró poner en contacto los polvos de vidrio con un ambiente

30.-

- gaseoso de por lo menos 50% en peso de agua a una presión de por lo menos una atmósfera y a una temperatura comúnmete dentro de la gama de aproximadamente 100° - 200°C. Este tratamiento en el ambiente que contiene H₂O se continuó durante un período de tiempo suficiente para producir por lo menos una capa superficial sobre los polvos que contenian hasta 30% en peso de H₂O. Se observó que las temperaturas de 80° - 120°C provocaron que los polvos hidratados se volvieran adhesivos y cohesivos permitiendo así su formación a través de métodos convencionales tales como prensado, laminado, extrusión, y moldeo por inyección.
- 5.-
- 10.-

- En la solicitud norteamericana Nº 445453 presentada simultáneamente con la presente de R. F. Bartholomew, H. F. Date, S. D. Stookey, y W. H. Tarcaza, se da a conocer la producción de materiales de silicato alcalino que exhibirán características de formación y comportamiento físico que se aproximan a aquellos demostrados por plásticos orgánicos de polímeros elevados. Los productos tratados ahí son descritos como que despliegan propiedades termoplásticas, por lo cual quiere significarse la capacidad del material a fluir suficientemente para permitir su moldeo utilizando métodos bien reconocidos en el arte plástico a temperaturas por debajo de aquellas a las cuales comúnmente fluyen los vidrios convencionales. Así, según se define, pueden formarse materiales termoplásticos a temperaturas que varían de por encima del punto de congelación de agua hasta aproximadamente 500°C. La invención dada a conocer contempla someter cuerpos de vidrio de silicato alcalino de composición
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-

especificada a un procedimiento de dos etapas que involucra, primero, un tratamiento de hidratación, y, segundo, un tratamiento de deshidratación.

5.- Brevemente, las composiciones de vidrio descritas ahí consisten esencialmente, en mol por ciento, de 3-25% de Na_2O y/o K_2O y 50-95% SiO_2 , constituyendo la suma de estos componentes por lo menos 55 mol por ciento de la composición total.

10.- Pueden agregarse ventajosamente diversos óxidos metálicos compatibles tales como Al_2O_3 , BaO , B_2O_3 , CaO , MgO , PbO , CdO , y ZnO para mejorar la fusión y formación del vidrio o para modificar las propiedades químicas y físicas del vidrio moldeado. PbO , CaO , ZnO , y B_2O_3 pueden ser útiles en cantidades hasta 25%, MgO puede incluirse en cantidades de hasta aproximadamente 35%, BaO y Al_2O_3 son operables a valores de hasta 20%, pero adiciones individuales de los otros óxidos opcionales se mantienen preferiblemente por debajo de 10%. CaO proporciona frecuentemente un cuerpo opaco que, naturalmente -

15.- lo haría inútil en aplicaciones donde se requiere transparencia. Li_2O demostró inhibir hidratación de manera -

20.- que fue una adición menos deseable, pero podía tolerarse en cantidades hasta aproximadamente 5%.

El método de esta invención comprende primero

25.- poner en contacto el vidrio a una temperatura de por lo menos 100°C con un ambiente que contiene H_2O gaseoso en donde la presión de H_2O es suficientemente elevada para lograr una atmósfera esencialmente saturada. Este contacto se mantiene durante un período suficiente de tiempo -

30.- para desarrollar por lo menos una porción superficial en

- el vidrio que está saturada con agua. La cantidad de -
agua difundida dentro del vidrio depende de la composi-
ción del mismo. Por ejemplo, aquellos vidrios que contie-
nen cantidades relativamente pequeñas de Na_2O y/o K_2O -
5.- absorberán normalmente no más de aproximadamente 10% en
peso de agua y, en algunos casos, menos del 5% en peso,
mientras que vidrios que contienen cantidades substan-
ciales de Na_2O y/o K_2O generalmente absorberán agua en
cantidades que exceden 15% en peso y pueden variar has-
10.- ta al 35%. Siguiendo esta etapa de hidratación, el con-
tenido de agua introducido en el vidrio es reducido -
luego a través de exposición a un ambiente gaseoso de
menor humedad relativa. La etapa de deshidratación me-
jora la durabilidad química del vidrio, aumenta la re-
15.- sistencia mecánica del mismo, e inhibe el fenómeno de
deshidratación espontánea observado frecuentemente en
vidrios que contienen contenidos elevados de agua. Si -
bien el cuerpo de vidrio puede deshidratarse hasta un -
estado esencialmente anhidro, esta práctica elimina efec-
20.- tivamente la capacidad para desplegar un comportamiento
termoplástico. Por lo tanto, el contenido del agua es -
generalmente reducido hasta entre aproximadamente 1-12%
en peso, dependiendo de la composición del vidrio, re-
flejando los valores mayores aquellas composiciones que
25.- absorben más agua durante la etapa inicial de hidrata-
ción. En general, la etapa de hidratación descrita aquí
es llevada a cabo en una atmósfera de 100% de humedad
relativa para apresurar la difusión de agua dentro del
vidrio y la deshidratación es llevada a cabo a humedades
30.- relativas bajas para promover la eliminación rápida de

agua. El procedimiento de dos etapas permite conseguir artículos de vidrio de masa substancial que tienen contenidos de agua muy bajos controlados en períodos relativamente cortos de tiempo.

- 5.- Sin embargo, un serio problema enfrentado al llevar a cabo la práctica de dos etapas de esta invención fue la incidencia de agrietamiento, formación de espuma, descascaramiento, y/o deformación de cuerpos de masa durante la etapa de deshidratación. Por lo tanto, se requirió un control extremo de temperatura, presión, y humedad relativa para obtener cuerpos firmes.

- 10.- Per lo tanto, el objeto primordial de la presente invención es proveer un método para hidratar cuerpos de fina dimensión tales como perlas, gránulos, polvos, cintas, etc, de vidrios de silicato que contienen metal alcalino en donde el contenido de agua absorbido en el mismo puede cuidadosamente controlarse y la cantidad de dicha agua sea efectiva para impartir propiedades termoplásticas al mismo.

- 15.-
- 20.- Se ha descubierto que este objeto puede lograrse en un procedimiento de hidratación de una sola etapa aplicado a composiciones de vidrio que generalmente demuestran ser útiles en el procedimiento de hidratación-deshidratación de dos etapas anteriormente descrito. Las composiciones de vidrio operables en este procedimiento consisten esencialmente, en tanto por ciento molar en base al óxido, de 3-25% de Na_2O y/o K_2O y 50-95% de SiO_2 , comprendiendo la suma de estos constituyentes por lo menos 55 mol por ciento de la composición total. Adiciones ventajosamente incluidas para mejorar la fusión y forma-
- 25.-
- 30.-

- ción del vidrio y/o para modificar las propiedades químicas y físicas del mismo incluyen tales óxidos metálicos como Al_2O_3 , BaO , CdO , B_2O_3 , CaO , MgO , PbO , ZrO_2 , WO_3 , MoO_3 , TiO_2 , SrO , y ZnO . Como la excepción de PbO , CaO , ZnO y B_2O_3 que pueden demostrar utilidad hasta aproximadamente 25%, MgO que es operable hasta aproximadamente 35%, y BaO y Al_2O_3 pueden ventajosamente estar presentes en cantidades hasta de aproximadamente 15%, adiciones individuales de otros óxidos metálicos opcionales preferiblemente se mantendrán por debajo de aproximadamente 10%. La presencia de CaO frecuentemente resultará en un cuerpo opaco que, naturalmente, limitaría su utilidad en aquellas aplicaciones en donde se requiere transparencia. Li_2O parece inhibir hidratación de manera que no debería incluirse, si es que se incluye, en cantidades mayores de 5%. Los colorantes de vidrio bien reconocidos tales como $CdS-Se$, Co_2O_3 , Cr_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , y NiO pueden incorporarse en la composición del vidrio en las cantidades acostumbradas de hasta unos pocos por cientos. Deberá reconocerse que estos últimos ingredientes pueden tolerarse en cantidades de hasta aproximadamente 10% donde su función no está limitada a su efecto como un colorante. Finalmente, cuando es necesario, pueden incluirse en cantidades acostumbradas agentes refinadores convencionales.

El procedimiento de una sola etapa de la presente invención contempla dos realizaciones dependiendo de las composiciones de vidrio tratadas. La primera realización, que demuestra utilidad prescindiendo de la composición, involucra exponer cuerpos de vidrio de fina

- dimensión a una temperatura de por lo menos 100°C a un ambiente que contiene H₂O gaseoso que tiene una humedad relativa menor de 75% y, preferiblemente, menor de 50%. La segunda realización es operable con composiciones -
- 5.- de vidrio que contienen relativamente bajas cantidades de Na₂O y/o K₂O, es decir, menos de aproximadamente 10 mol por ciento o hasta aproximadamente 17 mol por ciento del mismo pero que contienen más de un total de 15 mol por ciento de óxidos metálicos (M_xO_y), en donde el
- 10.- metal tiene una valencia de por lo menos 2, constituyendo la suma de estos dos componentes por lo menos 70% de la composición total, y comprende poner en contacto cuerpos de fina dimensión de tales composiciones de -
- 15.- temperaturas en exceso de 225°C con un ambiente gaseoso que contiene H₂O que tiene una humedad relativa mayor de aproximadamente 50%. Ejemplos de tales óxidos metálicos son BaO, PbO, CaO, GdO, MgO, Al₂O₃, SrO, TiO₂, - ZrO₂, MoO₃, WO₃, y ZnO.
- Las patentes norteamericanas Nros. 3.498.802
- 20.- y 3.498.803, anteriormente nombradas, señalan específicamente el uso de ambiente de contenidos elevados de agua a temperaturas que varían hasta 200°C con el comentario de que la calidad del producto gomoso desarrollado a temperaturas por encima de 200°C no fue significativamente mejor que aquella obtenida a temperaturas inferiores y, además, que en ciertos casos el producto no era firme. En contraste a esto, se ha descubierto ahora que, con las composiciones de bajo contenido de metal
- 25.- alcalino o aquellos vidrios que contienen más de 15% de
- 30.- M_xO_y , es decir, óxidos metálicos en donde el metal tiene

una valencia de por lo menos 2, es muy ventajoso emplear temperaturas considerablemente en exceso de 200°C para proveer la hidratación. Y, mientras que un ambiente de baja humedad puede emplearse con éxito con tales vidrios a temperaturas muy elevadas y durante tiempos de tratamiento muy prolongados, se prefieren atmósferas que se aproximan e incluyen la saturación.

5.-

10.-

15.-

20.-

25.-

30.-

Por lo tanto, en esencia, los vidrios de bajo contenido de metal alcalino pueden considerarse como una realización especial de la presente invención en donde se prefiere un ambiente de elevada humedad. Se ha aprendido que el máximo contenido de H₂O de vidrios de bajo contenido de metal alcalino puede controlarse por la composición de vidrio aún en presencia de atmósferas y presiones saturadas. Por lo tanto, puede determinarse por elección de la composición, la cantidad máxima de agua que será absorbida por el vidrio durante la hidratación aún bajo una humedad relativa de 100%. Naturalmente, se reconocerá que igualmente dicho control será fácilmente obtenido empleando ambientes de menor humedad pero los tiempos de exposición, para la misma temperatura, serán más prolongados.

La presente invención, por lo tanto, permite que la hidratación de cuerpos de vidrio de fina dimensión sea llevada a cabo de una manera para obtener niveles de agua absorbida que pueden cuidadosamente controlarse. Además, el método permite que pueden obtenerse dentro del vidrio contenidos de agua de hasta aproximadamente 25% en peso de manera que se impartan adecuadas propiedades termoplásticas al mismo poro que no don

lugar a los fenómenos de formación de espuma y agrietamiento frecuentemente enfrentados durante la etapa de deshidratación de la práctica de dos etapas descritas anteriormente en la solicitud de patente norteamericana Nº 445.453.

5.-

También, la cantidad de agua absorbida puede fácilmente controlarse y mantenerse a un valor suficientemente bajo para asegurar una buena durabilidad química en el cuerpo hidratado en aquellas composiciones - donde el vidrio anhidrido exhibe una buena durabilidad inherente.

10.-

Puede reconocerse que la expresión humedad relativa está limitada en su descripción de una atmósfera que contenga agua a temperaturas muy elevadas. Esta situación se fundamenta en el hecho de que la definición de humedad relativa necesariamente contempla un nivel de presión de vapor saturado. Por lo tanto, existe una temperatura máxima a la cual cualquier gas - puede licuarse, siendo esta temperatura definida como

15.-

la temperatura crítica. Correspondientemente, existe una presión crítica, es decir, la presión requerida para licuar un gas a la temperatura crítica. Para agua, la temperatura crítica es de aproximadamente 374°C, y la presión crítica es de aproximadamente 225,0 kg/cm². Per encima de la temperatura crítica H₂O ha sido definida como un fluido que no es considerado ni como líquido ni como gas.

20.-

25.-

Esta situación es ejemplificada en la Fig. 1ª tomada de la página 180 de "Hydrothermal Crystal Growth", R.A. Laudise y J. W. Nielson, Solid State Physics,

30.-

- 12, pP. 149-222, Academic Press, New York, 1961, que establece las curvas de presión-temperatura para H_2O a un volumen constante. Las líneas rectas en el dibujo representan diversos factores de llenado, es decir, el porcentaje del volumen de la autoclave u otro recipiente de presión que es llenado con H_2O líquida a temperatura ambiente. El factor mínimo de llenado, es decir, la cantidad mínima de H_2O líquida que produce una atmósfera de vapor de agua saturado (100% de humedad relativa) puede calcularse a partir de tablas comunes de vapor de agua.
- 5.- Como se indica en la Fig. 1ª, este factor de llenado crítico para $374^{\circ}C$ es aproximada 30%. La Fig. 1ª también ilustra que con factores de llenado superiores a aproximadamente 30%, el H_2O líquido se expande hasta tal grado que el recipiente es llenado con la misma a temperaturas por debajo del punto crítico, es decir, $374^{\circ}C$, de manera que el recipiente sometido a presión hidrostática. Este fenómeno se demuestra en la Fig. 2ª tomada de la página 181 de la cita bibliográfica anteriormente mencionada. Las curvas en la misma fueron trazadas a partir de los datos de densidad de las fases de H_2O líquida y gaseosa hasta la temperatura crítica y reflejan la altura del menisco en un recipiente de presión como una función de temperatura a llenados representativos.
- 10.- Un estudio de la Fig. 1ª indica el hecho de que las curvas de presión-temperatura a llenado constante son substancialmente lineales más allá de la curva de coexistencia (los límites de temperatura y presión a los cuales H_2O líquido y gaseoso pueden existir juntamente) y puede probablemente ser extrapolada con seguridad. Y, dado que
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-

- la presente invención contempla el tratamiento de cuerpos de vidrio en un ambiente de H_2O gaseoso, se cree evidente que una persona de experiencia normal en el arte, con la Fig. 1ª y las tablas comunes de vapor de agua ante el
- 5.- mismo, podría fácilmente determinar el factor de llenado necesario para obtener una atmósfera deseada de vapor de agua saturada o menos que saturada a temperatura por debajo de $374^{\circ}C$ y, temperaturas por encima de $374^{\circ}C$, podría elegir un factor de llenado para obtener cualquier presión deseada a una temperatura particular. Dado que las
- 10.- curvas de presión-temperatura a llenado constante son - virtualmente lineales más allá de la curva coexistencia, es posible extrapolar esencialmente el comportamiento del ambiente a partir de aquel de un ambiente de una cierta
- 15.- humedad relativa por debajo de la temperatura crítica.

- Tratamiento adicional de la temperatura crítica, factor de llenado, etc. puede hallarse en textos tales - como Steam Tables-Thermodynamic Properties of Water Including Vapor, Liquid, and Solid Phases (English Units),
- 20.- J. H. Keenan, F. G. Keyes, p. G. Hill, y J. G. Moore, - John Wiley & Sons, New York, 1969 y Thermodynamic Properties of Steam, Including Data for the Liquid and Solid Phases, J. H. Keenan y F. G. Keyes. Se hace referencia - a estos estudios para una explicación adicional de estos
- 25.- fenómenos.

- La Tabla I registra un grupo de composiciones de vidrio, expresadas en porcentaje molar en base al óxido, que son operables en la presente invención. Estas - cargas para las mismas pueden formularse a partir de cualquier material, ya sea los óxidos u otros compuestos, que,
- 30.-

- cuando se fusionan juntamente, se convertirán en la composición de óxido deseada en la proporciones apropiadas. Los componentes de carga fueron cuidadosamente mezclados juntamente, normalmente en un molino a bolas para ayudar en la obtención de una fusión homogénea, y luego se fundió en crisoles abiertos de platino o sílice durante 16 hr a 1450-1600°C. Pueden realizarse naturalmente fusiones más grandes en ellas a tanques de fusión continua de acuerdo con la práctica, convencional comercial para la manufactura de vidrio. Subsiguientemente, las fusiones se enfriaron y se moldearon en cuerpos de vidrio. Frecuentemente, se hicieron pequeñas partículas de vidrio haciendo pasar una corriente de vidrio fundido a través de una llama caliente, a través de una corriente de aire, o en agua. Donde se desea, pueden estirarse pequeñas cintas que pueden hidratarse en esa forma o romperse en escamas. En general, una dimensión de espesor de 15 mm ha sido considerada un máximo práctico con menos de 5 mm preferido para una velocidad en asegurar una hidratación completa.

TABLA I

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
SiO ₂	76,9%	75,3%	78,4%	71,6%
Na ₂ O	16,5	17,2	15,0	19,4
25.- Al ₂ O ₃	2,1	1,3	1,7	1,2
MgO	4,5	-	-	-
ZnO	-	5,4	5,0	7,0
BaO	-	0,8	-	0,8
PbO	-	-	-	-
30.- K ₂ O	-	-	-	-

	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
	73,2%	77,2%	75,8%	79,0%	76,4%
	18,9	14,5	14,7	13,9	5,2
	-	-	-	-	0,8
5.--	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-
	7,9	8,3	10,5	8,1	10,8
	-	-	-	-	6,8
10.--	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	
	SiO ₂ 71,2%	71,2%	70,8%	77,2%	
	Na ₂ O 3,7	2,9	7,1	4,4	
	K ₂ O 5,9	6,6	3,7	6,7	
	Al ₂ O ₃ 0,5	-	1,7	1,5	
15.--	PbO 18,7	18,0	16,7	10,2	
	B ₂ O ₃ -	1,3	-	-	
	As ₂ O ₃ -	-	-	-	
	CaO -	-	-	-	
	MgO -	-	-	-	
20.--	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
	66,3%	79,1%	72,2%	76,6%	70,0%
	5,2	15,4	15,7	8,9	15,0
	5,3	-	0,3	5,6	-
	1,8	0,7	0,8	1,3	-
25.--	19,4	4,7	-	7,4	1,5
	-	4,6	0,9	-	-
	-	0,1	-	0,2	-
	-	-	5,1	-	-
	-	-	5,0	-	-

30.-- La etapa de hidratación ha sido llevada a cabo en una -

autoclave dado que el control de presión de vapor de agua, humedad relativa, temperatura pueden fácilmente controlarse en dicho aparato. La cinta de hoja de vidrio delgada se apoyó en un punto por encima de la placa de base de la autoclave en un refractario o teflon u otro material no adherente y no reactivo soportado horizontalmente por encima del piso de la autoclave. La autoclave se selló y se calentó para generar vapor de agua a la presión deseada. En general, se alcanzó una operación uniforme de la autoclave en aproximadamente 1/2 hr, si bien a las temperaturas más elevadas empleadas se requirió frecuentemente un período de tiempo algo mayor.

La longitud del tiempo necesario para obtener hidratación a través del vidrio o hasta una profundidad deseada en el mismo está directamente relacionada con la composición del vidrio y la presión de H_2O y la temperatura utilizada en el procedimiento de hidratación. Por lo tanto, es generalmente cierto que vidrios en donde los contenidos de metal alcalino son superiores se hidratarán más rápidamente y hasta concentraciones mayores de agua siempre que las relaciones de los constituyentes de vidrio restantes no cambie. Estos vidrios generalmente serán menos durables químicamente. Temperaturas de tratamiento y presiones de H_2O superiores normalmente también resultarán en una hidratación más rápida. También, naturalmente, el tiempo para una reacción completa es inversamente proporcional a la sección transversal más pequeña del cuerpo de vidrio anhidro empleado. Finalmente, mientras que la realización preferida de la presente invención involucra hidratar el vidrio comple-

tamente a través del mismo, puede apreciarse que la utilidad puede obtenerse solamente una capa superficial que es hidratada.

- En la siguiente descripción, se empleó una autoclave comercialmente obtenible que tenía una cámara de 28 dm³ y se generó presión de vapor de agua calentando agua destilada colocada en el fondo del recipiente. La presión se reguló controlando la temperatura. La humedad deseada en la misma se obtuvo predeterminando la cantidad de agua necesaria para esa humedad a una temperatura particular; por lo tanto, la autoclave puede calibrarse a cualquier temperatura en cuanto a la cantidad de agua requerida para proporcionar una humedad específica. Para asegurar reproducibilidad de los resultados, la autoclave se secó completamente antes de usar. Con pequeñas cantidades de vidrio, el agua absorbida de este modo durante la hidratación no es suficiente para provocar una pérdida en la presión. En los siguientes ejemplos ilustrativos, se emplearon generalmente factores de llenado de hasta aproximadamente 10% y menos.
- 5.-
10.-
15.-
20.-

- Para facilidad en las operaciones de formación subsiguiente utilizando aparatos convencionales para la formación de cuerpos plásticos orgánicos y/o para obtener una hidratación substancial en tiempos no irrazonablemente prolongados, se han utilizado comúnmente partículas que varían en tamaño de un tamiz normal norteamericano N^o 4 (4,76 mm) a un tamiz normal norteamericano N^o 400 (37 micrones). Naturalmente, para las partículas muy finas, solo un tiempo de tratamiento relativamente corto, por ejemplo 2-4 hr, en la autoclave será
- 25.-
30.-

requerido a cualquier temperatura particular, mientras que tiempos más prolongados de exposición, por ejemplo - 24-72 hr o más serán requeridos con las partículas más - grandes. Luego de un tratamiento, la autoclave se deja - normalmente enfriar hasta por lo menos por debajo de - 100°C en su propio régimen antes de retirar las muestras. Sin embargo, el retiro a temperaturas elevadas es factible luego de haberse extraído agua de la autoclave. El contenido de agua absorbido por el vidrio es determinado comparando el peso del vidrio antes y después de la etapa de hidratación.

Cuando las partículas deben moldearse en un cuerpo de masa, se prefiere generalmente que la hidratación proceda completamente a través del mismo. Frecuentemente, las partículas de vidrio fluirán durante el procedimiento de hidratación para formar un cuerpo sólido.

La Tabla II registra una comparación de los contenidos de agua en por ciento en peso absorbidos por diversos de los vidrios de la Tabla I utilizando partículas que pasan un tamiz normal norteamericano Nº 10 (1 mm) en donde se empleó una autoclave que operó durante 16 hr a una temperatura de 300°C con diversas humedades relativas de hasta 100%.

T A B L A II

Ejem. Nº	17,5% (15,4 kg/cm ²)	21,3% (18,6 kg/cm ²)	26,1% (22,8 kg/cm ²)	32,1% (28,1 kg/cm ²)	34,9% (30,5 kg/cm ²)
1	-	-	-	-	-
2	-	4,9	7,0	8,6	-
3	-	-	6,3	7,6	8,8
4	-	6,5	-	8,4	-

	5	-	-	-	-	-
	6	2,5	3,1	4,7	7,0	-
	7	-	-	-	-	-
	8	-	-	-	-	-
5.-	9	2,8	-	4,6	-	-
	10	-	-	-	-	-
		39% (34,0 kg/cm ²)	42,6% (37,3 kg/cm ²)	43,4% (38,0 kg/cm ²)	48,6% (42,5 kg/cm ²)	100% (87,8 kg/cm ²)
		12,0	-	-	-	26
10.-		11,0	13,5	-	-	24
		10,5	10,6	-	-	18
		-	-	-	-	22
		9,0	-	-	-	19
		7,0	-	-	-	13
15.-		6,0	-	-	-	14
		8,0	-	-	-	13
		5,9	6,5	-	-	13
		-	-	3,2	4,0	7
	11	-	-	-	-	-
20.-	12	-	-	-	-	-
	13	-	-	5,6	-	-
	14	-	-	-	-	-
	15	-	-	-	8,0	-
	16	-	-	-	-	-
25.-	17	-	-	-	-	-
		-	-	3,2	3,0	7
		-	-	3,2	3,7	6
		-	5,3	-	-	10
		-	-	3,3	-	5,5
30.-		-	-	9,4	11,5	17

-	-	-	-	25
4,5	5,6	-	-	13

5.- La Tabla III indica una comparación de los contenidos de agua absorbente por vidrios de la Tabla I luego de hidratar partículas que pasan un tamiz normal norteamericano N° 18 en una autoclave que opera durante 16 hr a una temperatura de 350°C a diversas humedades relativas.

TABLA III

10.- Humedades relativas y Presiones de Vapor de Agua.

Ej.	17,5%	20,6%	25,9%	30,9%	37,1%
N°	(29,5 kg/cm ²)	(34,8 kg/cm ²)	(43,7 kg/cm ²)	(52,0 kg/cm ²)	(62,6 kg/cm ²)
2	-	7,8	-	9,6	8,3
3	4,5	5,8	6,4	8,5	9,4
15.- 9	3,3	4,6	5,0	-	6,1
10	-	-	-	-	3,0
11	-	-	-	2,2	3,9
12	-	-	-	2,2	2,4
13	2,7	2,8	3,6	-	4,4
20.- 15	-	2,2	-	-	6,9
17	3,2	7,0	-	-	-

25.- La Tabla IV registra una comparación del contenido de agua preferiblemente por vidrios de la Tabla I luego de tratar partículas que pasan un tamiz normal norteamericano N° 18 en una autoclave que opera durante 16 hr a una temperatura de aproximadamente 374°C a diversas humedades relativas.

TABLA IV

30.- Humedades Relativas y Presiones de Vapor de Agua

Ej.	16,6%	19,7%	24,1%	27,5%
N°	(37,3 kg/cm ²)	(44,3 kg/cm ²)	(54,1 kg/cm ²)	(61,9 kg/cm ²)

	3	-	5,9	-	-
	9	2,2	3,4	4,0	4,5
	10	-	0,3	-	1,3
	11	-	1,4	2,3	2,7
5.-	12	1,0	1,4	1,4	2,8
	13	2,1	2,4	2,8	3,5
	15	-	-	9,0	-
	17	2,4	-	4,3	5,0

La Tabla V ilustra el efecto del contenido bajo de metal alcalino sobre el agua que será absorbida con la hidratación. Por lo tanto, los ejemplos 18-25 contienen menos de 10 mol por ciento de Na₂O y/o K₂O y la Tabla V registra la cantidad agua absorbida por polvos de aquellos vidrios que pasan un tamiz normal norteamericano Nº 200 (74 micrones) luego de exposición en una autoclave durante 16 hr a una atmósfera de humedad relativa de 100% a 250°C.

TABLA V

		<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	<u>25</u>
20.-	SiO ₂	88	80	72	87	81	71	95	93
	Na ₂ O	7	7	7	3	3	3	3	5
	PbO	5	13	21	4	10	20	-	-
	K ₂ O	-	-	-	6	6	6	-	-
	Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	2
25.-	% H ₂ O	9,8	9,2	9,0	11,0	9,6	9,3	9,4	8,1

Este último tipo de vidrio, es decir, composiciones que contienen 10 mol por ciento o menos de Na₂O y/o K₂O, ilustra la segunda realización de la presente invención. Por lo tanto, estos vidrios se hidratan preferiblemente dentro de una longitud practica de tiempo a

temperatura elevada y esencialmente atmósferas saturadas de vapor de agua. La hidratación a humedades relativamente bajas, cuando es factible, no es económicamente atractiva debido al tiempo requerido para la misma. Además,

- 5.- como puede observarse, el contenido de agua máximo absorbido no excederá aproximadamente 15% en peso y es en general, controlado por la composición del vidrio. Este contenido de agua es suficiente para impartir propiedades termoplásticas a los cuerpos de vidrio pero, simultáneamente, proporciona un producto hidratado con una buena durabilidad química.
- 10.-

- 15.- El efecto de la cantidad de agua absorbida en el vidrio sobre la durabilidad química del mismo se exhibe claramente en la Tabla VI que sigue. Donde el contenido de agua absorbido excede aproximadamente 15% en peso, la durabilidad del cuerpo es seriamente perjudicada. Como afirmación general, cuanto menor el contenido de agua absorbido, mejor la durabilidad química, en contraposición, como premisa general, cuanto menor el contenido de agua absorbido, menor la termoplasticidad exhibida por el cuerpo. Sin embargo, ciertas composiciones, por ejemplo, aquellos vidrios que contienen una gran cantidad de PbO tales como los Ejemplos 9-14 anteriores, demostrarán una superficie termoplasticidad para ser
- 20.- moldeadas utilizando técnicas formadoras a baja temperatura convencionales en el arte plástico donde contienen tan poco como aproximadamente 1% de agua absorbida. En virtud de estos factores, por lo tanto, los cuerpos preferidos contienen aproximadamente 1-12% en peso de agua.
- 25.-

- 30.- La tabla VI registra los resultados observados

y medidos luego de exposición de discos prensados a partir de polvos de vidrio hidratado a agua destilada a una temperatura de 70°C durante 20 hr. Una Pérdida de peso - menor de aproximadamente 100 microgramos/cm² ha sido considerada indicativa de una durabilidad química satisfactoria para la mayoría de las aplicaciones generales.

Al prensar los discos, los vidrios hidratados se dimensionaron de acuerdo con las partículas registradas en la Tabla VI, siendo empleados tamaños de tamiz - normales norteamericanos. Las partículas se colocaron en un molde de 3,18 cm de diámetro, el molde se calentó para ablandar el vidrio, y luego se aplicó un émbolo con una carga de aproximadamente 351,5-562,4 Kg/cm² para moldear las partículas en discos de aproximadamente 0,32 cm - 0,64 cm de espesor.

T a b l a VI

Ejem. N ^o	Tamaño de Partícula	Tratamiento en Autoclave	
5.-	1	-18+32 malla	350°C., 16 hr 30,9% H.R.
10.-	1	-32-80 malla	374°C., 16 hr 19,7% H.R.
	3	-32-80 malla	350°C., 16 hr 30,9% H.R.
	9	-32-80 malla	374°C., 16 hr 19,7% H.R.
	9	-32-80 malla	350°C., 16 hr 30,9% H.R.
	10	-32-80 malla	270°C., 16 hr 100% H.R.
15.-	10	-80+140 malla	350°C., 16 hr 30,9% H.R.
	10	-140+200 malla	374°C., 16 hr 19,7% H.R.
	11	-80+140 malla	350°C., 16 hr 30,9% H.R.
	11	-140-200 malla	374°C., 16 hr 19,7% H.R.
	12	-140-200 malla	374°C., 16 hr 19,7% H.R.
20.-	13	-80+140 malla	374°C., 16 hr 19,7% H.R.

	17	-32	80 malla	374°C., 16 hr	19,7% H.R.
	Extraído (,ug/cm ²)			Agua Absorbida	
	<u>Na₂O</u>	<u>K₂O</u>	<u>PbO</u>	-----	
	11,168	-	-	12,5%	
-5.-	5,264	-	-	9,6%	
	84	-	-	8,5%	
	9,4	8,9	0,8	3,4%	
	21	34	0,2	-	
	27	28	0,84	7,0%	
10.-	7,9	1,9	0,4	-	
	8,4	1,2	0,03	0,8%	
	8,0	3,0	0,3	2,2%	
	7,9	2,8	0,01	1,4%	
	9,9	1,9	0,2	1,4%	
15.-	8,5	3,6	0,01	2,4%	
	10	9,3	0,3	-	

Una humedad relativa operable mínima práctica con el ambiente de tratamiento ha sido determinada en la vecindad de aproximadamente 5%. Sin embargo, como se ha observado anteriormente, cuanto mayor la presión de H₂O y mayor la temperatura dentro del ambiente de tratamiento, más rápido es el procedimiento de hidratación. Por lo tanto, con ambientes que exhiben humedades relativamente muy bajas, por ejemplo 5-10%, se requerirán comúnmente temperaturas muy elevadas para promover la hidratación a un régimen razonablemente práctico, en virtud de este factor, se requerirán generalmente temperaturas en exceso de 300°C y, preferiblemente, en exceso de 350°C donde la presión de H₂O empleada es muy baja.

- Una temperatura de hidratación de por lo menos 100°C y, preferiblemente, superior a 150°C, ha sido requerida para completar la hidratación dentro de un período de tiempo razonable para aquellos vidrios de elevado contenido de Na₂O y/o K₂O. Estas temperaturas, sin embargo, no son realmente prácticas con vidrios de bajo álcali. Ventajosamente, una temperatura de por lo menos 225°C y, más preferiblemente, superior a 250°C será utilizada para tales composiciones.
- 5.-
- 10.- La temperatura de hidratación máxima es, en realidad, gobernada por la capacidad del equipo empleado, asumiendo que el ablandamiento y/o fusión del material de fina dimensión no es perjudicial a los propósitos contemplados para el mismo. Por lo tanto, son mecánicamente factibles temperaturas de 500°C - 600°C. Sin embargo, la hidratación será normal pero no necesariamente, llevada a cabo a una temperatura por debajo del punto de ablandamiento del vidrio anhidro.
- 15.-
- 20.- Pueden producirse formas de masa a partir de las partículas hidratadas empleando métodos de formación convencionales en el arte de los plásticos orgánicos. Por lo tanto, el comportamiento termoplástico de los materiales les permite ser prensados por secado, moldeados por inyección o extruidos de manera similar a polímeros orgánicos. Cada operación formadora contempla comúnmente que la masa sea moldeada bajo presión y, si bien a veces es posible que se formen configuraciones a aproximadamente temperatura ambiente, se utilizan temperaturas elevadas, por ejemplo aproximadamente 100° - -
- 25.-
- 30.- 400°C donde puede obtenerse un mejor flujo en el material hidratado. Una temperatura máxima práctica de apro-

ximadamente 500°C ha sido determinada para las composiciones de vidrio de la presente invención.

- 5.- Dado que cierta volatilización del agua absorbida puede tener lugar a las temperaturas de formación utilizadas, la conformación del artículo dentro de una autoclave u otros sistema presurizado pueden ser justificada. También pueden emplearse diversas atmósferas a presiones apropiadas para inhibir una volatilización excesiva de agua.
- 10.- La Tabla VII contrasta los productos resultantes de cuerpos de elevados y bajos contenidos de agua. Partículas que pasan un tamiz normal norteamericano nº 140 (105 micrones) de vidrio anhidro de cada ejemplo fueron hidratadas durante 4 hr a 270°C. La hidratación
- 15.- resultó en el ablandamiento y coalescencia de las partículas en una pasta. La pasta se desmenuzó en piezas de diversas dimensiones y estas piezas se colocaron en un molde de 3,18 cm de diámetro que preferiblemente había sido precalentado y sometido a una leve presión de 0,70-3,52 Kg/cm².
- 20.- La unidad luego fué calentada y a aproximadamente 270°-300°C el vidrio comenzó a ablandarse. Luego, se aplicó una carga entre aproximadamente 351,5-562,4 Kg/cm² al molde. Luego de aproximadamente 3 min, el calor se retiró y el molde se dejó enfriar por debajo de 60°C. La carga luego se liberó y se tomó un disco (0,32 cm - 0,64 cm de espesor) del molde.
- 25.-

T A B L A VII

Ejemplo	100% Humedad Relativa	
<u>Nº</u>	<u>Peso y Agua</u>	<u>Apariencia</u>
30.-		

	1	24	Claro, agrietamiento rápido
	2	24	Claro, agrietamiento rápido
	3	18	Claro, agrietamiento rápido
	4	22	Claro, agrietamiento rápido
5.-	6	13	Casi claro, agrietamiento
	9	12	Translúcido, agrietamiento rápido

38% Humedad Relativa

	<u>Peso vs Agua</u>	<u>Apariencia</u>
10.-	10	Claro, sin agrietamiento
	9	Claro, sin agrietamiento
	6	Leve nebulosidad, sin agrietamiento
	10	Claro, sin agrietamiento
15.-	6	Leve nebulosidad, sin agrietamiento
	6	Leve nebulosidad, sin agrietamiento

La nebulosidad que aparece en los Ejemplos 3, 6 y 9, utilizando el tratamiento de humedad relativa de 38%, y la transparencia en el Ejemplo 9, empleando el tratamiento de humedad relativa de 100%, podría eliminarse a través de un procedimiento de hidratación más cuidadosamente controlado. También, el fenómeno de agrietamiento es frecuentemente observado en cuerpos que contienen elevado contenido de agua a menos que se tome cuidado al secar el cuerpo luego de la etapa de formación.

Se ha hallado que estos materiales son muy útiles como pinturas o recubrimientos sobre diversos substratos que no reaccionan con los materiales de manera

- perjudicial. Pueden obtenerse recubrimientos durables muy duros moliendo el vidrio hasta un polvo fino, por ejemplo, haciendo pasar a través de un tamiz normal norteamericano Nº 400, y, opcionalmente, mezclando el polvo con un vehículo líquido tal como agua o metanol para producir una suspensión espesa. El polvo seco o suspensión es aplicado al substrato deseado, tal como por ejemplo una placa de acero o aluminio, una platina de vidrio, o un artículo de cerámica, el objeto recubierto ser tratado en un autoclave. La práctica de hidratación empleada será igual a la descrita anteriormente para los cuerpos de vidrio, en sí, y dependerá del contenido de óxido de metal alcalino del material de recubrimiento.
- 5.-
- 10.-
- 15.- Los ejemplos 18 y 20, luego del tratamiento a humedad relativa de 100% durante 2 hr a 250°C, resultaron en recubrimientos vidriosos, claros y duros.
- Los Ejemplos 1, 3 y 13, luego de tratamiento a humedad relativa de 49% durante 16 hr a 250°C, resultaron en recubrimientos vidriosos, bien adheridos, duros y claros.
- 20.-
- 25.- Si bien en los ejemplos operativos precedentes el aire comprendió aquella parte de la atmósfera además de vapor de agua, se apreciará que pueden introducirse diversos gases inertes tales como helio, argón y nitrógeno.

N O T A

En resumen la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

- 30.- 1ª.- Un método para producir vidrio y/o cuer-

- pos de vidrio con propiedades termoplásticas, caracterizado por someter vidrio de finas dimensiones anhidro tal como polvo, gránulos, escamas, fibras, películas delgadas, hojas o similares, que contienen, en mol por ciento
- 5.- en base al óxido, 3 a 25 Na_2O y/c K_2O y 50 a 95 de SiO_2 , constituyendo la suma de estos componentes por lo menos 55% de la composición total, a un ambiente gaseoso que contiene H_2O , que tiene una humedad relativa de por lo menos 5, pero menos de 75%, y una temperatura en exceso
- 10.- de 100°C durante un período de tiempo suficiente para desarrollar por lo menos una porción superficial que tiene una cantidad de agua absorbida en la misma, efectiva para impartir propiedades termoplásticas a la misma.
- 15.- 2ª.- Un método para producir vidrio y/c vidrio con propiedades termoplásticas, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el vidrio anhidro contiene 3 a 10% de Na_2O y/o K_2O y 50 a 95% de SiO_2 , donde la suma de estos constituyentes es por lo menos 55% de la composición total, la temperatura de la atmósfera de contacto
- 20.- es 225° , su humedad relativa está en exceso de 50%, y el tiempo de duración del tratamiento bajo estas condiciones se adapta para desarrollar por lo menos una porción superficial que tiene una cantidad de agua absorbida en la misma, efectiva para esparcir propiedades termoplásticas
- 25.- a vidrios o cuerpos de vidrio, pero constituyendo menos de 15% en peso.
- 30.- 3ª.- Un método para producir vidrio y/o cuerpos de vidrio con propiedades termoplásticas, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el vidrio anhidro contiene 3 a 17% de Na_2O y/o K_2O , 50 a 80% de SiO_2 y por

lo menos 15% de M_xO_y en donde M_xO_y es un óxido de metal, el metal del cual tiene una valencia de por lo menos 2, y la suma de estos componentes constituye por lo menos 70% de la composición total.

- 5.- 4ª.- Un método para producir vidrio y/o cuerpos de vidrio con propiedades termoplásticas, según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado porque la temperatura de tratamiento varía hasta el punto de ablandamiento del vidrio anhidro.
- 10.- 5ª.- Un método para producir vidrio y/o cuerpos de vidrio con propiedades termoplásticas, según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado porque la temperatura del tratamiento varía hasta 600°C.
- 15.- 6ª.- Un método para producir vidrio y/o cuerpos de vidrio con propiedades termoplásticas, según las reivindicaciones 1ª, 2ª, ó 3ª, caracterizado porque el vidrio de finas dimensiones tiene una dimensión de espesor no superior a 15 mm.
- 25.- 7ª.- Un método para producir vidrio y/o cuerpos de vidrio con propiedades termoplásticas, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la atmósfera de contacto tiene una humedad relativa de 5 a 50%.
- 25.- 8ª.- Un método para producir vidrio y/o cuerpos de vidrio con propiedades termoplásticas, según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado porque la duración de contacto es de 2 a 72 horas.
- 30.- 9ª.- Un método para producir vidrio y/o cuerpos de vidrio con propiedades termoplásticas, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de agua absorbida es 1 a 25% en peso.

10^a.- Un método para producir vidrio y/o cuerpos de vidrio con propiedades termoplásticas, según las reivindicaciones 2^a ó 3^a, caracterizado porque la cantidad de agua absorbida es 1 a 12%.

5.-

11^a.- Un método para producir vidrio y/o cuerpos de vidrio con propiedades termoplásticas, según la reivindicación 3^a, caracterizado porque M_xO_y es uno o varios de los óxidos BaO, PbO, CdO, MgO, CaO, Al_2O_3 , SrO, TiO_2 , ZrO_2 , MoO_3 , WO y ZnO.

10.-

12^a.- Un método para producir vidrio y/o cuerpos de vidrio con propiedades termoplásticas, según las reivindicaciones 1^a ó 2^a, caracterizado porque el polvo de vidrio de la composición para recubrimientos vídriosos se aplica a un sustrato y se expone a la atmósfera du-

15.-

rante un período suficiente de tiempo para hacer fluir el polvo y recubrir el sustrato.

20.-

13^a.- Un método para producir vidrio y/o cuerpos de vidrio con propiedades termoplásticas, según las reivindicaciones 1^a, 2^a, ó 3^a, caracterizado porque el vidrio se forma a una temperatura entre la temperatura ambiente y 500°C.

25.-

14^a.- Un método para producir vidrio y/o cuerpos de vidrio con propiedades termoplásticas, según la reivindicación 13^a, caracterizado porque la formación se efectúa entre 100 y 400°C.

15^a.- UN METODO PARA PRODUCIR VIDRIO Y/O CUERPOS DE VIDRIO CON PROPIEDADES TERMOPLASTICAS.

30.-

Según se describe en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola de sus caras y dibujos.

- 31 -

Madrid, 25 de Enero de 1.975

434159

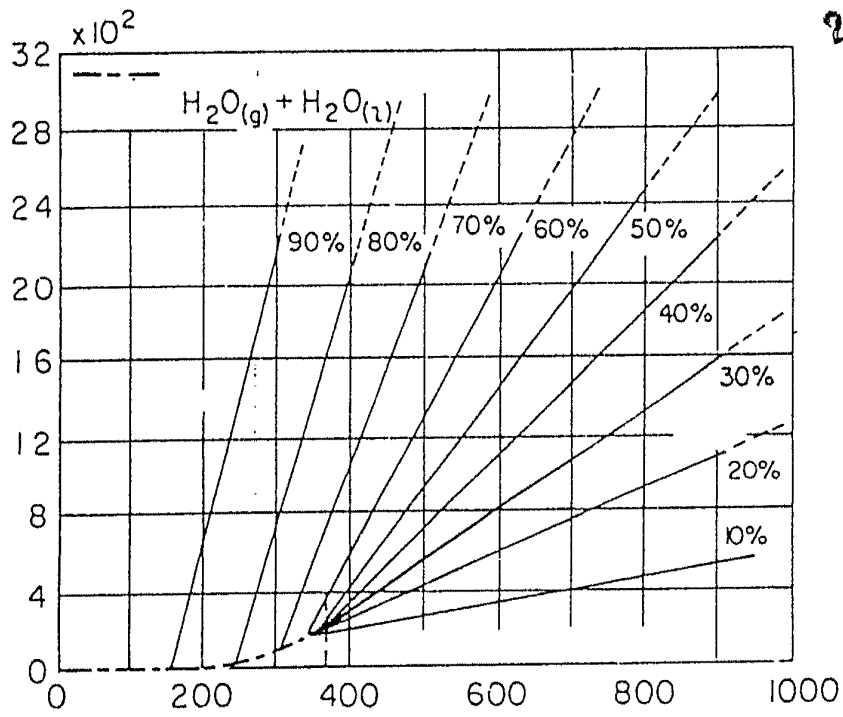


Fig. 1

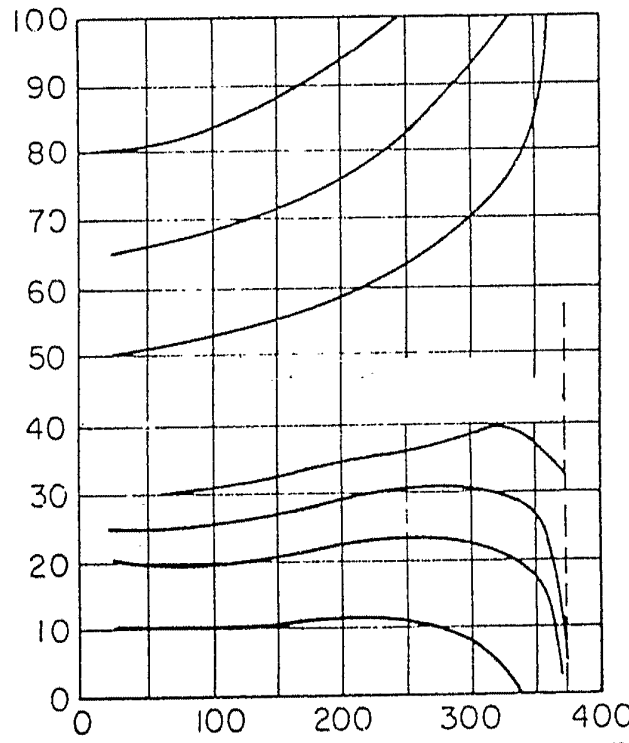


Fig. 2

PROCLA VARIABLE

25 FEB 1975

11