



ESPAÑA

10 ES	11	NUM	447990	10 A1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
58938/75	16 Mayo 1.975	JAPON
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 03 C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ARTICULOS DE VIDRIO REVESTIDOS DE OXIDOS DE TITANIO		
CONCEDIDA 12 MAR. 1977		
71 SOLICITANTE (S)		
SAINT-GOBAIN INDUSTRIES		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
NEUILLY/SUR/SEINE (Francia) 62 Boulevard Victor Hugo		
72 INVENTOR (ES)		
KENSI FUJIWARA y SHOZABURO NISHIKAWA, los cuales ceden todos sus derechos a la sociedad solicitante.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. Francisco Javier Plaza y Saenz de Cenzano		

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de artículos de vidrio y en particular de vidrio plano revestido de una película conteniendo óxido de titanio.

5 Se sabe que el vidrio plano revestido de una película de óxido metálico puede ser obtenido depositando sobre el vi
drio, calentado a temperatura elevada, una solución de acetil-
loacetatos metálicos para formar una película de óxido me-
tálico teñida en caliente, la película está formada de una -
mezcla de óxidos escogidos entre el óxido de cobalto, óxido de
10 cromo y similares.

Por otra parte, se ha utilizado igualmente una película de óxido de titanio como revestimiento coloreado con tinte -
frío sobre el vidrio plano, esta película se ha obtenido pul-
verizando una solución de acetilacetato de titanio sobre -
15 el vidrio calentado a alta temperatura. Sin embargo, la pelícu
la de óxido de titanio preparada por este método presenta el in
conveniente de no ser uniforme cuando la película es demasiado
delgada o demasiado gruesa. En particular, en el caso de una
película gruesa, las desigualdades de espesor pueden ser visi
20 bles a simple vista y la película está a menudo formada tam
bién de depósitos irregulares. Por otra parte, las propiedades
mecánicas y la resistencia química de la película dejan mucho
que desear.

Los defectos ya citados son redhibitorios en lo que -
25 concierne a la aplicación del vidrio plano así obtenido como
vidriera reflectante anti-calor.

Los trabajos de la Solicitante le han permitido compro
bar que las características de descomposición térmica de los
quelatos de titanio, dependen de la resistencia del compuesto
30 a la hidrólisis. El acetilacetato de titanio, que presenta

una gran velocidad de hidrólisis se descompone a temperatura relativamente baja en comparación con otros compuestos de tita nio que tienen una débil velocidad de hidrólisis.

5 Por otra parte, la velocidad de descomposición térmica del acetilacetato de titanio está poco influenciada por la temperatura del vidrio sobre el que se deposita la solución, y la eficacia del depósito sobre el vidrio como película de óxi- do de titanio es más elevada, pero la película obtenida no es uniforme y presenta características mecánicas y de resistencia química mediocres. Otras experiencias han mostrado que el tita-
10 nio tetraoctileno glicol y el titanio trietanol amina, que soportan la hidrólisis a una más débil velocidad que los otros - compuestos de quelato de titanio, presentan inconvenientes del hecho de que estos compuestos están fuertemente influenciados por la temperatura del vidrio, en cuanto a su eficacia de depó-
15 sito bajo forma de óxido de titanio. Sin embargo, estos compues- tos forman sobre el vidrio películas extremadamente uniformes. Otras experiencias han mostrado igualmente que el metilacetato de titanio y el etilacetato de titanio, cuyas veloci-
20 dades de hidrólisis son intermediarias entre el acetilacetato de titanio y las de titanio tetraoctileno glicol y del tita- nio trietanolamina, presentan valores intermediarios en lo que concierne a la eficacia del depósito sobre el vidrio, así como a una buena uniformidad de la película. Después de estos resulta-
25 dos la Solicitante ha empleado al menos un procedimiento que - permita eliminar los inconvenientes citados de las películas de óxido de titanio obtenidas a partir del acetilacetato de ti- tanio.

30 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de artículos de vidrio revestidos de una pelícu-

la de óxido de titanio del tipo en el que el vidrio es calentado a alta temperatura y es revestido de una solución de un compuesto de titanio térmicamente descomponible, a fin de formar una película de óxido de titanio sobre el vidrio, este procedimiento se caracteriza porque la solución de revestimiento contiene al menos dos tipos de compuestos de quelato de titanio - escogido entre el acetilacetato de titanio, el metilacetato de titanio, el etilacetato de titanio, el titanio tetraoctileno-glicol y el titanio tri-etanol-amina.

Según otra característica de la invención, el procedimiento citado se ha puesto en práctica escogiendo como disolvente para constituir la solución de revestimiento, un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición superior a 100° y capaz de disolver dichos quelatos de titanio.

El procedimiento de la invención puede ser aplicado al vidrio plano, a las botellas de vidrio y otros artículos de vidrio. Puede igualmente ser utilizado de forma eficaz sobre una cinta de vidrio fabricada en continuo a partir de vidrio fundido.

Para depositar la solución de los compuestos de titanio, es preferible operar por pulverización de dicha solución sobre el vidrio calentado a alta temperatura. Es igualmente preferible, en la presente invención, precalentar el vidrio plano a alta temperatura y mantener a una temperatura ligeramente más baja hasta que se haya obtenido sobre el vidrio una película del espesor deseado.

Teniendo en cuenta la temperatura de deformación del vidrio, es recomendable escoger temperaturas de 500 a 700°.

Según la presente invención, es posible añadir a la solución conteniendo los quelatos de titanio, un compuesto metá-

lico térmicamente descomponible dando un óxido metálico coloreado, como el óxido de cobalto, el óxido de hierro, el óxido de níquel, el óxido de cromo o similares, pero es preferible utilizar una solución conteniendo únicamente compuestos de quelato de titanio a fin de formar una película solo de óxido de titanio.

En la puesta en práctica de la invención se prepara la solución de los compuestos de titanio añadiendo a un disolvente, al menos dos compuestos escogidos entre los 5 quelatos de titanio mencionados más arriba, la composición óptima de la solución está en función de las condiciones operatorias. La composición más ventajosa puede ser escogida en función de la temperatura del vidrio, de su capacidad calorífica y del espesor deseado para la película. Por ejemplo, cuando la temperatura del vidrio es relativamente elevada y su capacidad calorífica es relativamente grande, la utilización de una cantidad relativamente grande de titanio tetraoctileno-glicol y/o de titanio trietanol-amina (que presenta una temperatura de descomposición relativamente elevada) proporciona una película muy resistente que presenta una excelente uniformidad. Cuando la temperatura del vidrio es relativamente baja y su capacidad calorífica es relativamente débil, es preferible utilizar una cantidad relativamente grande de acetilacetato de titanio (que presenta una temperatura de descomposición relativamente baja) a fin de obtener una película de espesor relativamente grande.

Para obtener sobre el vidrio plano un poder reflectante superior al 30% para la luz visible, es preferible utilizar una cantidad relativamente grande de acetilacetato de titanio que da un alto rendimiento de depósito.

En la presente invención es preferible tener en la so-

lución al menos el 20% en volumen, constituido por un quelato de titanio que no sea el acetiloacetato, para obtener una película muy resistente y de excelente uniformidad.

Igualmente es preferible, según la invención, disolver los quelatos de titanio en un disolvente orgánico, hasta una concentración del 5 al 80% en volumen. Como disolvente orgánico pueden utilizarse todos los tipos de disolventes polares o no polares de toda densidad, viscosidad y calor de vaporización, pero es necesario escoger un disolvente que tenga un punto de ebullición superior a 100° C. Como disolventes pueden citarse los alcoholes, como el alcohol butílico normal, el alcohol isobutílico, el alcohol amílico normal y similares, las cetonas, como la metil-propil-cetona, la metil-n-butylcetona, la metil-n-amil-cetona y similares, los ésteres como el acetato de n-butilo, el acetato de isoamilo, el acetato de iso-propilo y similares, los éteres de glicol como el etileno glicol mono-etiléter, el etileno glicol di-etiléter, el etileno glicol-mono-butyléter y similares, los hidro-carburos aromáticos como el tolueno, el xileno y similares, los compuestos que poseen un punto de ebullición elevado como el dietileno glicol-dietiléter el dietileno glicol mono-butyléter y similares. Pueden emplearse también como disolventes en la presente invención, cadenas constituidas por moléculas entrantes en la composición de los quelatos de titanio, tales como el acetiloacetato, el acetoacetato de metilo, el aceto-acetato de etilo, el octileno glicol, la trietanolamina y similares.

En la puesta en práctica de la presente invención, la solución, conteniendo al menos dos tipos de quelato de titanio escogidos entre el acetyl-acetato de titanio, el metil-acetoacetato de titanio, el etil-aceto-acetato de titanio, el tita-

nio tetra-octileno-glicol y el titanio trietanolamina, es pulverizada o depositada sobre la superficie del vidrio calentado a temperatura elevada para formar una película de óxido de titanio de excelente uniformidad. La razón por la cual se obtiene tal película de excelente uniformidad, no ha sido dilucidada, pero se puede pensar que las cosas pasan de la forma siguiente:

En el momento del impacto de una molécula de quelato de titanio sobre la superficie del vidrio calentado a alta temperatura, una unión química entre la cadena y el titanio es quebrada y la reacción de polimerización del TiO se efectúa a una velocidad elevada. Para un compuesto de titanio teniendo una débil temperatura de descomposición, la mayor parte de las reacciones de descomposición térmica se efectúa en un intervalo de tiempo muy breve, después del impacto de una gotita sobre la superficie del vidrio, lo que no conduce más que localmente a la formación de la película. En cambio, para un compuesto de titanio teniendo una temperatura elevada de descomposición, la reacción de descomposición térmica comienza inmediatamente después del impacto de una gotita sobre la superficie del vidrio, pero ésta continúa mediante una duración apreciable, durante la cual, la gotita pulverizada se queda sobre la superficie formando así una película de revestimiento uniforme.

Por otra parte, para un compuesto de titanio teniendo una temperatura elevada de descomposición, se considera que una reacción en fase gaseosa tiene lugar en la superficie del vidrio llevado a alta temperatura para dar una película de revestimiento más denso, pues tal quelato no es descompuesto sobre la superficie del vidrio caliente, pero está presente en la fase gaseosa.

El procedimiento de la presente invención puede igualmen

te ser aplicado sobre una cinta de vidrio formada en continuo a partir de vidrio fundido. En este procedimiento de tratamiento del vidrio en continuo la solución de compuesto de titanio es pulverizada con ayuda de un dispositivo pulverizador, desplazándose transversalmente a la dirección de avance de la cinta de vidrio llevada a alta temperatura. En ese caso, la falta de uniformidad de la película de revestimiento que podría aparecer a continuación del desplazamiento del pulverizador, puede ser eliminada y la porción de la película de revestimiento teniendo un espesor uniforme, transversalmente a la cinta, aumenta de forma que el ancho útil del revestimiento aumenta también.

Por otra parte, dado que en el procedimiento de la presente invención se utilizan al menos dos tipos de compuesto de titanio que poseen características diferentes de descomposición térmica, la elección de la composición de la solución de los compuestos de titanio asegura condiciones constantes y estables de formación de la película de revestimiento, independientemente de las condiciones térmicas de la hoja de vidrio y de su espesor. Además, según la presente invención, los quelatos de titanio son utilizados con una concentración yendo del 5 al 80% en volumen, en un disolvente orgánico, lo que conduce fácilmente a la formación de una película de revestimiento que posee buenas cualidades mecánicas, una gran resistencia química y un espesor uniforme. Cuando se disuelve en la solución una cantidad de quelato de titanio superior al 80% en volumen, la viscosidad de la solución aumenta, si bien la pulverización se hace difícil y el número y la dimensión de las partículas de óxido de titanio formadas en la película de revestimiento se crecen, lo que conduce a una apariencia defectuosa de la película. Por

otro lado, si se disuelve menos del 5% en volumen de quelato de titanio en la solución, una gran parte del disolvente tiene por efecto enfriar la superficie del vidrio precalentada, formándose entonces la película a temperatura relativamente baja.

5 La película obtenida presenta entonces mediocres cualidades mecánicas y de resistencia química.

Según la presente invención se utiliza un disolvente orgánico teniendo un punto de ebullición superior a 100° C., gracias a lo cual las dimensiones de las partículas de óxido de titanio formadas son tan débiles que son invisibles a primera

10 vista, lo que mejora considerablemente la uniformidad de la película. En la puesta en práctica de la invención se puede añadir a la solución de quelato de titanio un compuesto metálico, térmicamente descomponible para formar un óxido metálico coloreado, lo que permite obtener a partir de la solución una película coloreada conteniendo óxido de titanio y dicho óxido metálico coloreado.

15

A continuación se dan más ejemplos detallados de la puesta en práctica de la invención:

20 EJEMPLO 1

Se pulveriza una solución de quelato de titanio a la salida de un horno de fabricación de vidrio por flotación sobre un baño de metal fundido (dimensión de la cinta de vidrio: 3 m de ancho y 6 mm de espesor).

25 El vidrio se pone a 580° C. y se desplaza a una velocidad de 3,2 m. por minuto. La pulverización es efectuada bajo una presión de 4 Kg/cm², con un pulverizador que se desplaza con un movimiento de va y ven perpendicular a la dirección de avance de la cinta de vidrio.

30 La cinta revestida de la solución que forma la película

de óxido de titanio, es pasada a través de una extendería de re
cocido y después del enfriado es cortada.

La solución de quelato de titanio pulverizada sobre la
superficie del vidrio está compuesta de:

- 5
- 30 cm. de acetilo-acetonato de titanio.
 - 20 cm³ de titanio tetra-octileno-glicol, y
 - 50 cm³ de xileno.

Con ayuda de esta solución se prepara la prueba n^o. 1.

La prueba es estudiada desde el punto de vista de las pro
10 propiedades ópticas y se obtienen los resultados siguientes:

- reflexión de la luz visible 33%
- transmisión de la luz visible 64%
- reflexión global de la radiación solar 25%
- transmisión global de la radiación solar 62%

15 En el cuadro 1, se dan las características de la resisten
cia de la película a la abrasión, así como su resistencia a los
álcalis y a los ácidos. En la última columna del cuadro se da el
grado de uniformidad de la película.

Las pruebas de abrasión han sido ejecutadas sobre una má-
20 quina de abrasión (carga 600 g/cm². velocidad de rotación 300 gi-
ros/mn., distancia del punto de aplicación de la carga al centro
de rotación: 70 mm., superficie de aplicación de la carga: 1 cm²,
tejido abrasivo: 6 capas de gases impregnados de un agente de pu-
lido de vidrio (marca registrada GLASTER). Se ha observado el es
25 tado de la película después de cada período de cien revoluciones
de prueba y el grado de resistencia a la abrasión se manifiesta
por el número de revoluciones necesarias para que la película -
sea muy ligeramente alterada.

La prueba de resistencia a los álcalis es efectuada sumer
30 giendo la prueba en una solución acuosa normal de sosa cáustica

a 25° C. durante 10 días y observando cada día el aspecto de la película.

La prueba de resitencia a los ácidos es efectuada sumergiendo la prueba en una solución acuosa normal de ácido clorhídrico a 25° C. durante 10 días y observando cada día el aspecto de la película.

La uniformidad de la película sobre la prueba es apreciada de la forma siguiente:

La prueba de vidrio revestido (dimensiones 90x60 cm) es colocada sobre un tejido negro como fondo y el aspecto de la prueba es apreciado por observación visual desde una distancia de 10 metros de la prueba.

A título de comparación, se prepara una solución de referencia conteniendo como quelato de titanio 50 cm³. de acetilacetato de titanio en 50 cm³. de xileno.

La prueba de referencia 1, es preparada de la misma forma que la prueba 1, salvo que la solución utilizada para formar la película es la solución de referencia.

La prueba de referencia 1 muestra las mismas propiedades ópticas que la prueba 1 según la invención, pero la prueba de referencia presenta cualidades inferiores en lo que se refiere a la resistencia a la abrasión, a los álcalis y a los ácidos. Igualmente se ve que la uniformidad de la película de prueba de referencia 1 es muy inferior al de la prueba según la invención.

25 CUADRO I

Prueba	Tests de resistencia de la película			Uniformidad de la película
	Abrasión	Resistencia	Resistencia	
30				

		a los álcalis	a los ácidos		
5	Referencia 1	100/200 t/m	arrancado después de un día	alteración después de un día	colores de interfe- rencia aparentes
10	Referencia 2	50/150	arrancado después de un día	alteración después de un día	colores de interfe- rencia aparentes
	Prueba 1	500/800	sin cambios después de 10 días	sin cambios después de 10 días	película uniforme
	" 2	300/400	"	"	"
	" 3	300/400	"	"	"
15	" 4	400/500	"	"	"
	" 5	600/800	"	"	"
	" 6	400/500	"	"	"
	" 7	400/500	"	"	"
20	" 8	400/500	"	"	"

EJEMPLO 2

La prueba 2 ha sido preparada utilizando una solución de quelato de titanio, constituida de 35 cm³. de acetilacetato de titanio, 15 cm³ de titanio trietanolamina, 25 cm³ de xileno y 25 cm³ de acetato de iso-amilo, las condiciones de pulverización son las mismas que en el ejemplo 1.

La prueba 2 presenta aproximadamente las mismas características ópticas que las de la prueba 1 y posee una resistencia mecánica y química, así como una uniformidad de la película superior a las de la prueba de referencia 1, así como se ve en el cuadro I.

EJEMPLO 3

La prueba 3 ha sido preparada utilizando una solución de quelato de titanio, constituido de 30 cm³. de metilo-acetoacetato de titanio, 20 cm³. de titanio tetra-octileno glicol y 50 cm³. de xileno. Las condiciones de pulverización son las mismas que en el ejemplo 1.

La prueba 3 presenta aproximadamente las mismas características ópticas que la prueba 1, y posee cualidades de resistencia mecánica y química y de uniformidad de la película, superiores a las de la prueba de referencia 1, así como se ve sobre el cuadro I.

EJEMPLO 4

La prueba 4 está preparada utilizando una solución de quelato de titanio constituida de 35 cm³. de etilo-acetoacetato de titanio, 15 cm³. de titanio tetra-octileno-glicol y 50 cm³. de xileno. Las condiciones de pulverización son las mismas que en el ejemplo 1.

La prueba 4 presenta aproximadamente las mismas características ópticas que las de la prueba 1, y posee cualidades de resistencia mecánica y química y de uniformidad de la película superiores a las de la prueba de referencia 1, así como se ve sobre el cuadro I.

EJEMPLO 5

La prueba 5 está preparada utilizando una solución de quelato de titanio compuesto de 15 cm³. de acetilacetato de titanio, 15 cm³. de etilo-acetoacetato de titanio, 20 cm³ de titanio tetra-octileno-glicol y como disolvente una mezcla de 25 cm³. de xileno y 25 cm³. de butanol.

Las condiciones de pulverización son las mismas que en el ejemplo 1.

La prueba 5 presenta aproximadamente las mismas características ópticas que las de la prueba 1, y posee cualidades de resistencia mecánica y química y de uniformidad de la película superiores a las de la prueba de referencia 1, así como se ve en el cuadro I.

5

EJEMPLO 6

La prueba 6 se ha preparado utilizando una solución de quelato de titanio constituido de 25 cm³. de acetoacetato de titanio, 25 cm³ de etilo-aceto-acetato de titanio y de 50 - cm³ de xileno.

10

Las condiciones de pulverización son las mismas que en el ejemplo 1.

La prueba 6 presenta aproximadamente las mismas características ópticas que las de la prueba 1, y posee cualidades de resistencia mecánica y química y de uniformidad de la película superiores a las de la prueba de referencia 1, así como se ve sobre el cuadro I.

15

EJEMPLO 7

La prueba 7 se ha preparado utilizando una solución de quelato de titanio constituido de 15 cm³ de metilo-aceto-acetato de titanio, 20 cm³ de etilo-aceto-acetato de titanio y 65 cm³ de xileno. Las condiciones de pulverización son las mismas que en el ejemplo 1.

20

La prueba 7 presenta aproximadamente las mismas características ópticas que las de la prueba 1, y posee cualidades de resistencia mecánica y química y de uniformidad de la película superior a las de la prueba de referencia 1, así como se ve sobre el cuadro I.

25

EJEMPLO 8

A la salida de una cámara de fabricación de vidrio flota

30

do sobre un baño metálico fundido, se pulveriza una solución de quelatos de titanio sobre una cinta de vidrio, cuyas dimensiones son de alrededor de 3 m de ancho y 10 mm de espesor. La cinta de vidrio se calienta a 580° C. y se desplaza con una
5 velocidad de 3,2 m/mn. La pulverización es efectuada con una presión de 4 Kg/cm². con ayuda de un pulverizador que se desplaza con un movimiento de va y ven, transversalmente a la dirección de avance de la cinta de vidrio; la superficie de vidrio se recubre de una solución que forma una película de óxi
10 do de titanio, la cinta pasa seguidamente a una extendería de recorrido y recortado después del enfriamiento.

La solución de quelato de titanio pulverizado sobre la superficie de vidrio está formado de 30 cm³. de acetilacetona
to de titanio, 15 cm³ de titanio tetraoctileno glicol y 55 cm³
15 de xileno como disolvente.

Se prepara así la prueba 8. Las características ópticas de esta prueba son aproximadamente las mismas que las de la
prueba 1. Las propiedades de resistencia mecánica y química y la uniformidad de la película están también indicadas en el
20 cuadro I.

A título de comparación, se ha preparado una prueba de referencia 2 utilizando las mismas condiciones de pulverización que en el ejemplo 8, pero utilizando como solución de quelato de titanio una mezcla de 50 cm³ de acetilacetona
25 y 50 cm³. de xileno como disolvente. La prueba de referencia 2 presenta las mismas características ópticas que las de la prueba 2, pero la prueba de referencia 2 da resultados inferiores en lo que se refiere a la resistencia mecánica y química, así como a la uniformidad de la película en comparación con la prueba
30 8, así como se destaca en el cuadro I.

Después de las pruebas que preceden, se ha manifestado que el vidrio revestido de una película de óxido de titanio, conforme al procedimiento de la presente invención, presenta características de resistencia mecánica y química y de uniformidad de la película superiores a las de la película preparada por el procedimiento convencional.

EJEMPLO 9

Se coloca una hoja de vidrio flotado (30 cm x 30 cm x 5 mm) en un horno eléctrico calentado a 670°.

Se deja la prueba durante 4 minutos en el horno, después se extrae y se pulveriza sobre la placa de vidrio caliente una solución de quelato de titanio especificado más adelante, con un rendimiento de 25 cm³/mn durante 8 a 10 segundos, bajo una presión de 3 kg/cm². utilizando un pulverizador de la marca registrada WIDER 60.

Se obtiene así una placa de vidrio revestida de una película que posee un poder reflector de alrededor del 33% para la luz visible. Cada solución de pulverización está constituida de 30 cm³ de acetilo-acetonato de titanio, 20 cm³. de titanio tetraetileno-glicol y 50 cm³. de uno de los disolventes orgánicos enumerados en el cuadro II.

Se aprecia cada vez la apariencia de la película de óxido de titanio así producida, examinando a simple vista las partículas de óxido de titanio en la película y contando las partículas con ayuda de un microscopio. El aspecto de las películas así obtenidas está indicado en el cuadro II. Así como puede verse en este cuadro se obtienen siempre películas de una excelente uniformidad si se utiliza un disolvente orgánico teniendo un punto de ebullición superior a 100° C.

	Disolvente orgánico	Punto de ebullición °C	apariciencia de la película	
			Nº de partículas/cm2	Partículas examinadas a primera vista
5	Cloruro de metileno	40	480	Visibles en gran número
10	Metanol	65	350	"
	Etanol	78	330	"
	Benzeno	80	360	"
	Alcohol iso-propílico	82	170	visibles
	N-Heptano	98	126	"
15	Tolueno	111	40	invisibles
	Butanol	118	17	"
	N-Butiloacetato	126	16	"
	Etileno-glicol-mono metiloéter	135	14	"
20	Xileno	144	40	"
	Acetato de iso-amilo	145	12	"
	Dietileno-glicol-dietilenoéter	188	26	"
	Mezcla xileno-butanol (1 : 1)	-	36	"
25	Mezcla xileno-acetato de isoamilo (1:1)	-	30	"

EJEMPLO 10

30

Se depositan por pulverización, como en el ejemplo 9, di

versas soluciones de quelato de titanio sobre placas de vidrio calientes para producir una película de óxido de titanio.

Cada solución de pulverización utilizada esta constituida de 40 cm³. de metilo-aceto-acetato de titanio y 10 cm³. de titanio tetraoctileno-glicol disuelto en 50 cm³. de uno de los disolventes orgánicos mencionados en el cuadro III.

Se observa cada vez la apariencia de la película de óxido de titanio y la presencia eventual de partículas de óxido de titanio, de la misma forma que en el ejemplo 9.

Los resultados están consignados en el cuadro III.

Así como se ve, la película tiene una excelente uniformidad, cuando el disolvente orgánico utilizado posee un punto de ebullición superior a 100° C.

CUADRO III

Disolvente orgánico	Punto de ebullición °C	Apariencia de la película	
		Nº de partículas/cm ²	Partículas examinadas a primera vista
Cloruro de metileno	40	710	Visibles en gran número
Metanol	65	640	"
Etanol	78	620	"
Benzeno	80	570	"
Alcohol iso-propílico	82	420	"
N-Heptano	98	150	visibles
Tolueno	111	102	débilmente visibles
Butanol	118	30	invisibles

	N-Butiloacetato	126	15	invisibles
	Etilenoglicol-mono metiloéter	135	30	"
	Xileno	144	16	"
5	Acetato de iso-amilo	145	21	"
	Dietileno glicol- dietiloéter	188	16	"
10	Mezcla Xileno-butanol (1 = 1)	-	20	"
	Mezcla xileno-acetato de isoamilo (1:1)	-	20	"

EJEMPLO 11

15 Sobre placas de vidrio calientes en las mismas condiciones que en el ejemplo 9, se depositan diversas soluciones de que
lato de titanio para producir una película de óxido de titanio.
Cada solución de pulverización está constituida de 30 cm³ de etiloacetato de titanio y 20 cm³ de titanio tetraoctileno-glicol
20 disuelto en 50 cm³. de uno de los disolventes del cuadro IV.
Se observa el aspecto de la película y especialmente la presencia de partículas de óxido de titanio, de la misma forma que en el ejemplo 9. Los resultados están indicados en el cuadro IV. -
Así como puede verse en este cuadro, se obtiene una película de
25 excelente uniformidad cuando se utiliza un disolvente que tenga un punto de ebullición superior a 100° C.

CUADRO IV

30		Apariencia de la película
----	--	---------------------------

	Disolvente orgánico	Punto de ebullición °C	Nº de partículas/cm2	Partículas examinadas a primera vista
5	Cloruro de metileno	40	470	Visibles en gran número
	Metanol	65	450	"
	Etanol	78	470	"
	Benzeno	80	420	"
10	Alcohol iso-propílico	82	320	"
	N-Heptano	98	130	visibles
	Tolueno	111	90	a penas visibles
	Butanol	118	46	invisibles
15	N-Butiloacetato	126	26	"
	Etileno-glicol-monometiloéter	135	8	"
	Xileno	144	29	"
	Acetato de isoamilo	145	32	"
20	Dietileno-glicol-dietiloéter	188	12	"
	Mezcla Xileno-butanol (1 : 1)	-	19	"
25	Mezcla Xileno-acetato de isoamilo (1:1)	-	18	"

EJEMPLO 12

Se aplica sobre placas de vidrio calientes por el mismo -
 30 procedimiento de pulverización que en el ejemplo 9, diversas solu

5 ciones de quelato de titanio de forma que se produzca sobre el vidrio una película de óxido de titanio. Cada solución utilizada está constituida de 20 cm³. de acetilacetato de titanio, 10 cm³. de etilacetato de titanio, 20 cm³ de titanio tetraoctilenglicol y 50 cm³. de uno de los disolventes orgánicos - mencionados en el cuadro 5.

Se observa el aspecto de la película y la presencia eventual de partículas de óxido de titanio por el mismo método que en el ejemplo 9.

10 Los resultados están indicados en el cuadro 5. Así como se ve en este cuadro, se obtiene una película de excelente uniformidad cuando se utiliza un disolvente orgánico que tenga un punto de ebullición superior a 100° C.

CUADRO V

15

Disolvente orgánico	Punto de ebullición °C	Apariencia de la película	
		Nº de partículas/cm ²	Partículas examinadas a primera vista
20 Cloruro de metileno	40	400	Visibles en gran nº.
Metanol	65	420	"
Etanol	78	310	"
Benzeno	80	320	"
25 Alcohol iso-propílico	82	110	visibles
N-Heptano	98	95	"
Tolueno	111	70	a penas visibles
Butanol	118	40	invisibles
30 N-Butilacetato	126	40	"

	Etilenoglicol- monometiloéter	135	36	invisibles
	Xileno	144	26	"
	Acetato de isoamilo	145	35	"
5	Dietilenoglicol-die- tiloéter	188	28	"
	Mezcla Xileno-buta- nol (1 : 1)	-	36	"
10	Mezcla Xileno-aceta- to de isoamilo (1:1)	-	36	"

EJEMPLO 13

Sobre placas de vidrio calientes se pulverizan por el procedimiento del ejemplo 9, diversas soluciones de quelato de titanio de forma que se produzca una película de óxido de titanio sobre el vidrio. Cada solución de pulverización utilizada está constituida de 30 cm³. de acetilacetato de titanio, 20 cm³. de titanio tetraoctileno-glicol, 3 gr. de acetilacetato de hierro, 3 gr. de acetilacetato de cromo y 50 cm³. de uno de los disolventes orgánicos del cuadro 6. Se observan las propiedades de la película y la presencia eventual de partículas de óxido de titanio de la misma forma que ha sido indicado en el ejemplo 9. Los resultados están indicados en el cuadro VI, en el que se puede ver que la película presenta excelentes cualidades de uniformidad cuando el disolvente utilizado tiene un punto de ebullición superior a 100°.

CUADRO VI

30		Apariciencia de la película
----	--	-----------------------------

	Disolvente orgánico	Punto de ebullición °C	Núm. de partículas/cm ²	Partículas examinadas a primera vista
5	Cloruro de metileno	40	520	Visibles en gran núm.
	Metanol	65	450	"
	Etanol	78	430	"
	Benzeno	80	410	"
10	Alcohol iso-propílico	82	220	"
	N-Heptano	98	120	visibles
	Tolueno	111	93	a penas visibles
	Butanol	118	20	"
	N-Butiloacetato	126	36	"
15	Etilenoglicol-monometiloéter	135	14	"
	Xileno	144	36	"
	Acetano de isoamilo	145	27	"
20	Dietilenoglicol-dietiloéter	188	8	"
	Mezcla Xileno-butanol (1 : 1)	-	19	"
	Mezcla Xileno-acetato de isoamilo (1 : 1)	-	8	"
25				

Así como resalta claramente de la descripción que precede, gracias al procedimiento de la invención, según el cual, para obtener vidrio revestido de óxido de titanio se pulveriza sobre el vidrio precalentado una solución conteniendo al menos dos tipos de quelatos de titanio escogidos entre los 5 quelatos siguientes:

acetilacetato de titanio, metilacetato de titanio, etilacetato de titanio, titanio tetraoctileno glicol y titanio trietanolamina, el disolvente utilizado para esta solución es un disolvente orgánico o una mezcla de al menos dos disolventes orgánicos teniendo un punto de ebullición superior a 100° C, se suprime la adhesión de partículas de óxido de titanio sobre la película de revestimiento y se evita la alteración de la buena apariencia de la película de óxido de titanio.

NOTA

10 En resumen la presente patente de invención, se contrae a las siguientes reivindicaciones:

15 1ª.- "Procedimiento de fabricación de artículos de vidrio, revestidos de óxido de titanio", del tipo en el que el vidrio precalentado a alta temperatura es revestido de una solución conteniendo un compuesto de titanio descomponible por el calor para formar la película de óxido de titanio sobre el vidrio, caracterizado en que la solución de revestimiento utilizada contiene al menos dos tipos de composición de quelato de titanio escogidos entre el acetilacetato de titanio, el metilacetato de titanio, el etilacetato de titanio, el titanio tetraoctileno-glicol y el titanio trietanolamina.

20 2ª.- "Procedimiento de fabricación de artículos de vidrio, revestidos de óxido de titanio", según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utiliza como disolvente para preparar dicha solución de revestimiento, un disolvente orgánico teniendo un punto de ebullición superior a 100 grados centígrados y capaz de disolver los compuestos de quelato de titanio.

25 3ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ARTICULOS DE VIDRIO, REVESTIDOS DE OXIDO DE TITANIO", según queda descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, -

que consta de 25 páginas mecanografiadas.

Madrid, 14 MAYO 1976
Francisco Javier Plaza
P.P. Plaza
Francisco Javier Plaza

