



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	448853	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		73 898/75	17 Junio 1975	29 ABR. 1977	JAPON
47	FECHA DE PUBLICIDAD	34	CLASIFICACION INTERNACIONAL	35	PATENTE DE LA PARTE DIVISIONARIA
			C. 03.2		
64	TITULO DE LA INVENCION				
	PERFECCIONAMIENTO EN LA FABRICACION DE ARQUIVOS DE VIDRIO REVESTIDOS DE UNA CAPA DE OXIDOS METALICOS.				
71	SOLICITANTE (S)				
	SAINT-GOBAIN INDUSTRIES				
	DOMICILIO DEL SOLICITANTE				
	NEUILLY/SUR/SEINE(Francia) 62, Boulevard Victor Hugo				
72	INVENTOR (ES)				
	M. Kenji FUJIWARA, M. Shosaburo 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 formación de una fina capa de óxidos metálicos adherentes sobre una superficie de vidrio, y en especial la invención se refiere a un procedimiento de formación de esta capa de óxidos metálicos por proyección de un fino polvo de acetyl-acetonatos metálicos sobre la superficie de vidrio mantenido a alta temperatura.

Es corriente utilizar artículos de vidrio revestidos de una fina capa de óxidos metálicos, como por ejemplo artículos culinarios, botellas, etc..., pues la resistencia superficial de los artículos así revestidos o el aspecto decorativo de los objetos así tratados se ha mejorado.

En estas aplicaciones, la uniformidad de la película de óxidos metálicos obtenida no es un problema importante, pues, por ejemplo, el hecho de que la capa de óxidos no esté perfectamente unida no constituye un inconveniente mayor para estos artículos. Sin embargo, cuando se trata de utilizar el artículo de vidrio revestido de óxidos metálicos por sus propiedades ópticas, como por ejemplo vidrieras para edificios, que atenúan la luz solar, la uniformidad de la capa de revestimiento de óxidos, se convierten en un problema importante. Como el vidrio revestido de una fina capa de óxidos metálicos presenta en general, en la superficie visible, un poder reflectante superior a aquél del vidrio no revestido, la falta de uniformidad de la película de revestimiento o la existencia de defectos se observa fácilmente de forma que la obtención de una película uniforme constituye un problema técnico importante.

Para la preparación de una fina película de óxidos metálicos sobre una superficie de vidrio, se han propuesto ya métodos, tales como el depósito por vaporización en vacío de óxidos

metálicos, el depósito por pulverización catódica, el depósito por inmersión y cocción, la proyección sobre una superficie de vidrio llevada a alta temperatura etc... Entre todos estos métodos, el que consiste en pulverizar una solución sobre el vidrio llevado a alta temperatura es utilizado de forma corriente en la escala industrial para la fabricación de vidrieras para edificios, revestidas de una fina película de óxidos metálicos.

Este método por pulverización consiste en pulverizar una solución que contenga compuestos metálicos susceptibles de descomponerse térmicamente en óxido metálico formando una película sobre el vidrio, la solución se pulveriza sobre el vidrio mantenido a una temperatura superior a 500°C ., pero inferior a la temperatura de reblandecimiento del vidrio. Este procedimiento de fabricación de vidrieras para edificios revestidos de una capa de óxido metálico es progresivamente difundida en el mundo entero.

Sin embargo, este método presenta diversos inconvenientes:

Cuando la solución, conteniendo el compuesto metálico, es pulverizada sobre la superficie de vidrio, la temperatura del vidrio disminuye considerablemente la pérdida de calorías, correspondientes al calor de vaporización necesario para evaporar la solución. El descenso de la temperatura del vidrio durante la pulverización, tiene por efecto disminuir la velocidad de formación de la película de óxidos metálicos, y así disminuir la adherencia de dicha película. En otros términos, el rendimiento de utilización del compuesto metálico capaz de descomponerse en óxido bajo la acción del calor disminuye, es decir, que se está obligado a poner en práctica un gran exceso de solución de

compuestos metálicos, lo que aumenta el precio de coste. Además, se ha podido demostrar que si se pulveriza una solución conteniendo un compuesto metálico sobre una superficie de vidrio, cuya temperatura es inferior a la temperatura óptima, la adherencia de la película de óxidos metálicos obtenida disminuye y la película se raya fácilmente. Esto constituye un problema importante en lo que concierne a los productos industriales. En consecuencia se han efectuado ensayos para evitar el empleo de disolventes que tengan un calor de vaporización elevado y un calor específico elevado, como el agua, y utilizar en su lugar un disolvente orgánico, como por ejemplo el benceno, el tolueno, el metanol, el cloruro de metileno, etc... Desgraciadamente la pulverización de tales disolventes orgánicos en gran cantidad sobre una superficie de vidrio llevado a alta temperatura ocasiona un peligro de incendio.

Por lo demás, el olor desagradable o el carácter tóxico de estos disolventes o de los gases resultantes de su descomposición térmica, eleva los problemas del medio ambiente en los talleres de fabricación e incluso de ambiente exterior.

A fin de evitar estos inconvenientes inherentes al procedimiento de depósito por pulverización, a la vista de la fabricación de artículos de vidrio revestidos de una fina capa de óxidos metálicos, se ha propuesto un procedimiento en el que se proyecta un fino polvo de acetil-acetonatos metálicos sobre la superficie del vidrio llevado a alta temperatura.

Por este procedimiento se evitan los inconvenientes más arriba mencionados, inherentes al empleo de una solución de compuestos metálicos, dado que el nuevo procedimiento no recurre a ningún disolvente, sino que proyecta el polvo directamente sobre el vidrio precalentado.

La Solicitante encuentra que este procedimiento de proyección de un polvo de acetyl-acetonatos metálicos directamente sobre el vidrio llevado a alta temperatura, conduce a un artículo revestido de una fina película de óxidos metálicos de calidad mediocre, que presenta desperfectos o irregularidades si el polvo utilizado contiene un acetyl-acetonato cualquiera que no sea el acetyl-acetonato de cromo. Por otra parte, se ha observado que si se proyecta sobre el vidrio una mezcla de polvos constituida principalmente de acetyl-acetonato de cromo con una proporción muy débil de otro acetyl-acetonato metálico, puede ciertamente mejorarse en cierta medida la calidad de la superficie de la película obtenida, pero es casi imposible obtener un producto de calidad superior exento de desperfectos o de irregularidades. La presente invención suministra un procedimiento de fabricación de vidrieras revestidas de una fina película de óxidos metálicos prácticamente exenta de estos defectos.

El procedimiento según la invención, de formación de una película de óxidos metálicos sobre vidrio, es del tipo consistente en proyectar sobre el vidrio un polvo de acetyl-acetonatos metálicos y se caracteriza por el hecho de que dicho polvo de acetyl-acetonatos metálicos es obtenido por co-precipitación en el estado pulverulento de acetyl-acetonato de cromo y de al menos otro acetyl-acetonato metálico.

El polvo llamado "coprecipitado" que se utiliza según la presente invención, es un polvo obtenido por una reacción de coprecipitación del estado pulverulento, a partir de una fase líquida conteniendo acetyl-acetonatos de al menos dos metales diferentes. Más adelante se da un ejemplo de preparación de tal polvo coprecipitado.

Se comienza por disolver cierta cantidad de nitrato de

cromo y una cantidad conveniente de nitrato de al menos otro metal que no sea cromo, en una mezcla líquida constituida de - una parte de acetyl-acetona, cuyo número total de moléculas es al menos dos veces el número total de moléculas de dichos iones metálicos, y por otra parte de una solución amoniacal acuosa al 25%, cuyo número total de moléculas de amoniaco es igual al del acetyl-acetona, la solución es calentada a continuación durante 30 a 120 minutos, a una temperatura de 45 a 60°C. La precipitación obtenida es filtrada y lavada en agua para eliminar las impurezas solubles en el agua; después del secado del precipitado, se obtiene un polvo formado de un coprecipitado de acetyl-acetonato de cromo y de otro acetyl-acetonato de al menos otro metal. En la preparación descrita más arriba, si se utilizan nitratos de otros metales que el cromo, por ejemplo, nitratos de cobalto, de hierro, de cinc, de magnesio y de indio o de aluminio, se puede obtener un polvo hecho de una solución sólida de acetyl-acetonato de cromo y de acetyl-acetonato de otros metales o, en otros términos, un polvo cristalino de acetyl-acetonatos metálicos, de los que cada partícula contiene en su estructura cristalina los acetyl-acetonatos metálicos uniformemente repartidos en la proporción correspondiente exactamente a las condiciones de preparación. Bien entendido, que el polvo así obtenido es un coprecipitado que forma parte de la presente invención.

El polvo coprecipitado de acetyl-acetonatos metálicos utilizados en la presente invención contiene de preferencia más del 50% en peso de acetyl-acetonato de cromo. Aunque la dimensión de las partículas del polvo coprecipitado utilizado en la presente invención no debe necesariamente estar ajustada a una granulometría particular, son preferibles en general los polvos cuyas dimensiones de las partículas son inferiores a 300 μ , o -

mejor aún inferiores a 100 μ , pues tal granulometría facilita el transporte del polvo por medio gaseoso.

Así como se ha indicado más arriba, utilizando el coprecipitado pulverulento formado de acetyl-acetonato de cromo y de acetyl-acetonato de al menos otro metal, conforme a la invención, es posible preparar una vidriera revestida de una capa adherente y uniforme de óxidos metálicos, esta película está prácticamente desprovista de desperfectos y de irregularidades, tal artículo es imposible de obtener utilizando un polvo que estuviera preparado por simple mezcla de acetyl-acetonatos metálicos pulverulentos y teniendo la misma composición química que los dichos coprecipitados pulverulentos, característicos de la invención, y conteniendo en particular más del 50% en peso de acetyl-acetonato de cromo, esto pone de manifiesto el efecto notable del procedimiento de la invención.

La razón por la que el polvo coprecipitado da resultados totalmente superiores en comparación de la simple mezcla de polvos, teniendo la misma composición química, en la preparación de una película de óxidos metálicos por proyección, es probablemente la siguiente:

Uno de los mecanismos de formación de la capa de óxidos metálicos en la superficie del vidrio es la descomposición térmica de los compuestos metálicos en el momento del impacto con la superficie del vidrio, lo que asegura la adherencia de óxidos metálicos formados sobre dicha superficie. Otro mecanismo es la descomposición térmica de los compuestos metálicos en fase gaseosa, es decir, que los compuestos metálicos pulverulentos se vaporizan en la superficie del vidrio precalentado después del impacto con dicha superficie o antes del impacto e inmediatamente después, y los vapores así formados se descomponen

térmicamente sobre la superficie del vidrio formando una película de óxidos metálicos. Si la aparición de las dos reacciones de descomposición térmica, a saber, la reacción de descomposición en óxidos metálicos de las partículas sólidas de polvo, en el momento del impacto con la superficie del vidrio, y la descomposición de los compuestos metálicos vaporizados en la superficie del vidrio es normalmente controlada para producirse de forma regular a alta temperatura, es posible hacer adherir los óxidos metálicos bajo forma de una fina película uniforme prácticamente desprovista de defectos y de irregularidades.

Como compuestos metálicos a utilizar, se prefieren los acetil-acetonatos y especialmente el acetil-acetonato de cromo en virtud de sus propiedades térmicas ventajosas.

Debe señalarse que en el caso del procedimiento por proyección de polvo, las propiedades térmicas del acetil-acetonato metálico son prácticamente determinantes de la calidad de la fina película de óxido metálico obtenida, dado que, en este procedimiento, se han eliminado los efectos resultantes de la presencia de disolventes, como por ejemplo en el procedimiento por pulverización de una solución. Se concibe que en el caso de una simple mezcla de polvos de acetil-acetonatos metálicos, cada acetil-acetonato metálico puede comportarse individualmente según sus características térmicas propias, lo que conduce a la formación de una fina película de óxidos metálicos no uniforme, presentando desperfectos e irregularidades no despreciables desde el punto de vista del aspecto, mientras que por el contrario, en el caso en que conforme a la presente invención, se utiliza un polvo coprecipitado de acetil-acetonato de cromo y de acetil-acetonatos de otros metales, dado que cada partícula

la de coprecipitado contiene en repartición uniforme, cada uno de los acetil-acetonatos metálicos utilizados para la coprecipitación y que por consecuencia, cada partícula presenta las mismas propiedades térmicas (que están más bien próximas a las del acetil-acetonato de cromo), es seguro que se obtiene una fina película de óxidos metálicos muy superior al punto de vista de su uniformidad y no presenta prácticamente desperfectos o irregularidades.

Se dan más adelante ejemplos detallados de la puesta en práctica de la presente invención en comparación a los resultados de los ensayos testigos.

Placas de vidrio de dimensiones 300 x 300 x 6 mm. son calentadas durante 5 minutos en un horno eléctrico regulado a 670°C. y retiradas del horno, después de que se proyecta con la ayuda de aire comprimido, durante 3 a 5 segundos sobre las placas de vidrio precalentadas. un polvo de acetil-acetonatos metálicos, utilizando un pulverizador de polvo.

Desplazando a mano el pulverizador, es posible formar sobre la totalidad de las placas de vidrio una fina película adherente de óxidos metálicos de un espesor prácticamente uniforme.

Se han preparado para estos ensayos cuatro coprecipitados diferentes de acetil-acetonatos metálicos disolviendo cada vez dos compuestos metálicos escogidos entre el nitrato de cromo 6H₂O, el nitrato de cobalto 6H₂O y el nitrato férrico 9H₂O, en la proporción indicada en el cuadro I, en una solución acuosa a 25% de amoníaco utilizando éste en las cantidades indicadas en el cuadro I, y se han hecho reaccionar éstos constituyendo los unos sobre los otros a las temperaturas indicadas en el cuadro I durante la duración igualmente precisada en este

cuadro. Después del lavado con agua, los coprecipitados obtenidos se secan a 100°C. durante dos horas y son seguidamente utilizados para los ensayos.

CUADRO I

5

PRIMERAS MATERIAS	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4
Nitrato de cromo 6H ₂ O (mol)	2	2	3	0
Nitrato de cobalto 6H ₂ O (mol)	1	0	1	1
10 Nitrato férrico 9H ₂ O (mol)	0	1	1	1
Acetil-acetona (mol)	9	8	12	5
Amoniaco acuoso (25%) (mol)	9	8	12	5
Temperatura reaccional (°C.)	60	50	60	60
Duración de la reacción (min)	90	60	90	90

15

Se ha efectuado un análisis para conocer la proporción en cada acetil-acetonato metálico en cada uno de los precipitados obtenidos y los resultados de este análisis figuran en el cuadro II, en el que son expresados en peso.

20

CUADRO II

	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4
Acetil-acetonato de cromo (%)	75	65	58	-
25 Acetil-acetonato de cobalto (%)	25	-	18	37
Acetil-acetonato de hierro (%)	-	35	24	63

30

Utilizando por una parte estos cuatro tipos de coprecipitado nº 1, 2, 3 y 4 y, por otra parte mezclas de polvos nº 5, 6, 7 y 8, teniendo cada uno la misma composición química que los -

coprecitados nº 1, 2, 3 y 4 respectivamente, se efectúa el depósito por proyección de los polvos y se preparan así 10 muestras de vidrios revestidos de óxidos metálicos. Las calidades de superficie de las películas obtenidas se observan a simple vista por reflexión y los resultados se resumen en el cuadro III.

CUADRO III

	Polvo de acetyl-acetonatos metálicos	Dimensión de las partículas de polvo (μ)	Aspecto de la capa de óxidos metálicos
10	1	< 100	Uniforme
	2	< 100	Casi uniforme
	3	< 100	Casi uniforme
	3	< 100/300	Casi uniforme
15	4	< 100	Muchos desperfectos
	5	< 100	mala uniformidad
	6	< 100	Numerosos desperfectos y muy mala uniformidad
	7	< 100	"
20	7	< 100/300	"
	8	< 100	Muchos desperfectos

Se ve, después del cuadro III que las películas de óxidos metálicos preparadas por proyección de los polvos coprecitados, conteniendo acetyl-acetonato de cromo conforme a la presente invención, no presenta desperfectos o irregularidades y son prácticamente uniformes, mientras que los preparados utilizando simples mezclas de polvos en las pruebas comparativas, o preparados utilizando un polvo de acetyl-acetonato metálicos coprecitados, - pero no conteniendo acetyl-acetonato de cromo, presentan numero-

5 sos defectos y son, bien entendido, de calidad mediocre.

 Por lo demás, se puede señalar que en el procedimiento de la presente invención, los efectos que pueden resultar de las diferencias de granulometría de las partículas de los polvos coprecipitados, no son observables.

 Debe señalarse también que puesto que en la presente invención se utiliza un polvo coprecipitado de acetil-acetonatos metálicos, formado de acetil-acetonato de cromo y de acetil-acetonatos de otros metales, es posible producir vidrieras revestidas de una fina capa uniforme de óxidos metálicos, cuyo tinte puede ir del gris al bronce, estas vidrieras tienen un punto de vista óptico, un coeficiente de transmisión de 45 a 65% y un porcentaje de reflexión de 30 a 35% en lo visible.

 Aunque los ejemplos que preceden se refieren al vidrio plano, debe ser entendido que la invención no está limitada a tales artículos, sino que puede ser aplicada a otros artículos de vidrio, tales como botellas, artículos culinarios, etc...

N O T A:

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

1ª.- "Perfeccionamiento en la fabricación de artículos de vidrio revestidos de una capa de óxidos metálicos", caracterizado porque dicho polvo de acetil-acetonatos metálicos es un coprecipitado de acetil-acetonato de cromo y de al menos otro acetil-acetonato metálico.

2ª.- "Perfeccionamiento en la fabricación de artículos de vidrio revestidos de una capa de óxidos metálicos", según la reivindicación 1ª., caracterizado porque el coprecipitado de acetil-acetonatos metálicos contiene más del 50 por ciento en peso de acetil-acetonato de cromo.

3ª.- "Perfeccionamiento en la fabricación de artículos de vidrio
revestidos de una capa de óxidos metálicos", según las rei
vindicaciones 1ª. ó 2ª., caracterizado porque el coprecipitado
de acetyl-acetonatos metálicos contiene metales que conducen a
5 óxidos brillantes tales como el cobalto y el hierro.

4ª.- "Perfeccionamiento en la fabricación de artículos de vidrio
revestidos de una capa de óxidos metálicos", según una cual
quiera de las reivindicaciones 1ª. a 3ª., caracterizado porque
los polvos coprecipitados utilizados son de una granulometría in
10 ferior a 300 micras y de preferencia inferior a 100 micras.

5ª.- "PERFECCIONAMIENTO EN LA FABRICACION DE ARTICULOS DE VIDRIO
REVESTIDOS DE UNA CAPA DE OXIDOS METALICOS", según queda -
descrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivin-
dicatoria, que consta de 13 páginas mecanografiadas.

15

Madrid, 14 JUN 1976

Francisco Javier Plaza
D D