

CUMPLIDA

14 ABR. 1977

449075

Ins. de CO3C

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE SAINT-GOBAIN INDUSTRIES, DE NACIONALIDAD
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE - PARIS -
(FRANCIA), 62 BOULEVARD VICTOR HUGO,

s o b r e:

"PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA FORMACION DE UN
DEPOSITO DE OXIDO METALICO SOBRE VIDRIO".-

La presente invención se refiere a un procedimiento de elaboración de una película fina de óxido metálico adherente sobre un soporte refractario, tal como vidrio, vidrio cerámico, etc...

5 La invención se refiere más especialmente a un procedimiento que recurre a un campo electro-estático con objeto de obtener una gran adherencia de la película de óxido metálico.

Si se adhiere sobre una superficie vidriosa una película delgada de óxido metálico, se mejora sus propiedades ópticas y eléctricas. Por ejemplo, una vidriera revestida así puede ser
10 utilizada como vidriera que atenúa la luz solar o como vidriera de superficie electro-conductora. Además, se ha propuesto igualmente adherir una película delgada de óxido metálico sobre vidrio para su decoración, por ejemplo para artículos culinarios.
15 Hasta ahora, la formación de una película fina de óxido metálico adherida sobre la superficie de un soporte refractario tal como vidrio era obtenida por pulverización de una solución de un compuesto metálico descomponible por el calor sobre la superficie de dicho soporte refractario mantenida a una temperatura superior a 500°C., pero inferior a la temperatura de deformación de
20 dicho soporte. Sin embargo, este procedimiento de preparación de una película de óxido metálico adherente, por pulverización de una solución de un compuesto metálico sobre una superficie de vidrio precalentado, presenta diversos inconvenientes que se describen a continuación.
25

No solamente el vidrio se encuentra enfriado por la corriente gaseosa tal como del aire utilizado para la pulverización de la solución en su superficie, sino que es igualmente enfriado todavía más porque pierde las calorías necesarias a la
30 evaporación del disolvente de la solución en el momento de la

descomposición del compuesto metálico en la superficie del vidrio.

Estos fenómenos aceleran mucho el enfriamiento del vidrio. Si la velocidad de enfriamiento es elevada, se observa una
5 disminución, no solamente de la resistencia de la película de óxido metálico, sino igualmente de la eficacia del revestimiento y de su adherencia.

En consecuencia, se evita en general utilizar un disolvente tal como el agua, cuyo calor latente de vaporización es
10 elevado y se utiliza en su lugar un disolvente orgánico. Sin embargo, en este último caso, de una parte se aumentan los riesgos de incendio por la puesta en contacto del disolvente con la superficie del vidrio caliente, pero, además, se encuentran de
15 nuevo problemas de polución en el taller e incluso en el exterior, con motivo del olor desagradable o de las propiedades tóxicas del disolvente evaporado, de modo que el uso del disolvente orgánico es igualmente poco ventajoso. Para descartar estos inconvenientes, se ha propuesto igualmente un procedimiento que
20 consiste en proyectar sobre la superficie del vidrio precalentado a temperatura elevada polvo formado por el compuesto metálico, que se descompone térmicamente en óxido metálico.

Por este procedimiento, es posible eliminar los problemas del medio ambiente en el taller o en el exterior, inherentes
al vapor del disolvente, y, además, la adherencia de la película
25 fina de óxido metálico es aumentada lo mismo que el rendimiento del procedimiento, porque el descenso de la temperatura del vidrio bajo el efecto de la proyección del polvo de compuesto metálico es más bien débil.

Sin embargo, el aumento del rendimiento (es decir, la
30 cantidad de compuesto metálico que se adhiere efectivamente sobre el

vidrio bajo forma de una capa de óxido, en relación a la cantidad total del compuesto metálico puesto en práctica en el aparato de pulverización) no es tan notable en el procedimiento en cuestión, en comparación con el rendimiento del procedimiento recurriendo a un compuesto metálico en solución.

Por otro lado, la uniformidad de la película de óxido metálico preparada por dicho procedimiento sin disolvente es más bien inferior a la de las películas de óxido metálico preparadas por el procedimiento utilizando un disolvente. La presente invención proporciona un procedimiento para formar una película de óxido metálico adherente que elimina los defectos anteriormente mencionados.

El procedimiento según la invención, para preparar una película fina de óxido metálico que se adhiere sobre una superficie vítrea por proyección de un polvo fino de compuesto metálico que se descompone por el calor en óxido metálico, se caracteriza por el hecho de que dicho polvo de compuesto metálico es proyectado sobre la superficie del vidrio precalentado hasta una temperatura inferior a la temperatura de reblandecimiento del vidrio, pero suficiente para que la resistencia eléctrica de dicho vidrio sea inferior a 10^{10} OHMS cm. y por el hecho de que se aplique una diferencia de potencial elevado entre el citado vidrio y el aparato de proyección de dicho polvo, a fin de conferir así una carga eléctrica a dicho polvo.

Según el procedimiento de la invención, la diferencia de potencial aplicado entre el vidrio y el aparato de proyección del polvo es ventajosamente superior a 30 KV y el vidrio está preferentemente conectado al polo negativo.

Por otro lado, según la presente invención, aunque el dominio de temperatura para la que la resistencia eléctrica del

vidrio baja por debajo de 10^{10} OHMS cm., se sitúa por encima de 350° para cristal de lunas ordinario a base de sílice, de sosa y de cal, se desea, con el procedimiento de la invención, precalentar el vidrio por encima de 500°C . para mejorar la eficiencia del depósito de óxido metálico bajo forma de una película fina sobre la superficie del vidrio y también obtener una película que tenga una gran adherencia. Cuando se utiliza dicho polvo de compuesto metálico para preparar una película de óxido metálico según la invención, se elige, preferentemente, un polvo de una granulometría inferior a 100μ y que tenga una temperatura de descomposición entre 100 y 400°C .

Como ejemplo de tales compuestos metálicos se puede citar los acetil-acetonatos de metales tales como el cromo, el hierro, el cobalto, el aluminio y el indio.

Por otro lado se desea ajustar la velocidad inicial del polvo de compuesto metálico proyectado por el dispositivo distribuidor con el fin de que esta velocidad sea superior a $3\text{m}/\text{seg}$ undos próximo a la superficie de vidrio y es recomendable igualmente ajustar la diferencia de potencial entre el vidrio y el dispositivo distribuidor de polvo.

En el procedimiento según la invención, dado que el polvo proyectado sobre la superficie del vidrio es cargado eléctricamente y que el vidrio es calentado lo suficiente para que su resistencia eléctrica sea inferior a 10^{10} OHMS cm. y se crea un campo electro-estático elevado entre el dispositivo de proyección del polvo y el vidrio, el polvo de compuesto metálico se encuentra atraído violentamente por la superficie del vidrio y esto con una velocidad que depende de la velocidad inicial, pero que es todavía más acelerada por el campo electro-estático.

De ello resulta que la cantidad de compuesto metálico que

no alcanza a la superficie del vidrio o que se descompone térmicamente antes del impacto disminuye considerablemente en relación a los casos en que no se aplica campo electroestático, de manera que el rendimiento del procedimiento se aumenta mucho más. El procedimiento, según la presente invención, es en consecuencia, no solamente económico, ya que el consumo de compuesto metálico es más pequeño, sino que, además, este procedimiento disminuye la polución en el taller, ya que la cantidad de gas a despejar, que proviene de la descomposición térmica del compuesto metálico, es disminuida y por lo demás, la cantidad de polvo de compuesto metálico no descompuesto disminuye también.

Gracias a la reducción por debajo de 10^{10} OHMS cm. de la resistencia eléctrica del vidrio, se hace posible crear un campo electro-estático entre el vidrio y el aparato de proyección de polvo. Esto permite acelerar la velocidad de desplazamiento de las partículas de polvo, eléctricamente cargadas en dirección del vidrio, lo que amplía la superficie interesada por el chorro de polvo y permite finalmente obtener, sobre la superficie del vidrio, una película de óxido metálico de espesor uniforme. En otros términos, gracias al procedimiento de la invención, el rendimiento se aumenta y se obtiene al mismo tiempo un producto de una calidad superior.

Ajustando en el procedimiento de la invención la velocidad del polvo de compuesto metálico en al menos 3 m/segundo, en el momento del impacto sobre el vidrio, es posible hacer adherirse sobre el vidrio una película de óxido metálico fina, uniforme, sin defectos o irregularidades, pues se impide la descomposición térmica del compuesto metálico antes de su impacto sobre la superficie del vidrio.

Estas condiciones que caracterizan la presente invención son muy diferentes de las del procedimiento usual de revestimiento por proyección electro-estática de polvo que no comprende ninguna descomposición térmica del polvo proyectado. Realmente, cuando en el caso del revestimiento electro-estático sin descomposición térmica, es preferible proyectar el polvo primero a reducida velocidad, en el caso de la presente invención, por el contrario, una velocidad reducida del polvo proyectado arrastra algunos inconvenientes, como, por ejemplo, el riesgo de una descomposición térmica prematura del compuesto metálico antes de su impacto sobre la superficie del vidrio y el riesgo, por consiguiente, de que el óxido metálico así formado no sea atraído electro-estáticamente por la superficie del vidrio, formando entonces defectos o irregularidades y disminuyendo la adherencia del óxido metálico.

En el caso en que la velocidad del polvo es superior a 10 m/segundo, aunque sea posible obtener también una película uniforme sin ninguna formación de defectos o de irregularidades, el efecto del campo electro-estático disminuye.

En consecuencia, la velocidad final del polvo es ventajosamente ajustada a un valor de 3 a 10 m/segundo.

La invención se describe detalladamente a continuación refiriéndose al dibujo anexo: Este dibujo representa el dispositivo utilizado en los ejemplos que siguen de puesta en práctica de la presente invención.

En este dibujo 5 se representa el depósito de polvo de compuesto metálico térmicamente descomponible en óxido. En este depósito, el polvo de compuesto metálico 7 se mezcla con un gas y es llevado por un conducto 11 hasta una pistola 2 de proyección electro-estática de polvo que constituye una parte del dis

positivo de proyección.

Dicho depósito de polvo 5 comprende una placa porosa 8 sobre la que descansa el polvo 7. Se crea un lecho fluidificado de polvo insuflando aire comprimido por debajo de la placa porosa 8 desde una fuente de aire comprimido, no representada en la figura.

Está previsto un regulador de presión 10 que permite tener una presión de 1 kg/cm² por debajo de la placa porosa 8.

El polvo es llevado por el conducto 11 hasta la pistola 2 enviando en el eyector de aire, cuya presión es ajustada por el regulador 9. El polvo de compuesto metálico transportado en suspensión en el aire hasta la pistola de proyección 2 es cargado positivamente por una placa 3 conectada al polo positivo de una fuente de corriente continua de alta tensión 4, cuyo polo negativo está conectado a la tierra y es proyectado sobre la superficie de la placa de vidrio 1 suspendida en un transportador 13, que ha sido precalentada en un horno eléctrico antes de su entrada en la cámara de pulverización 12. Esta cámara de pulverización posee una manga de evacuación de aire 14 y está conectada a la tierra por medio del transportador 13.

EJEMPLO 1

En un aparato, tal como el que acaba de describirse, se ha utilizado un polvo de acetyl-acetonato de cromo como polvo de compuesto metálico. Este polvo, de una granulometría inferior a 100 μ es colocado sobre la placa porosa 8 del depósito 5 y proyectado sobre la placa de vidrio 1 con una concentración de 0,1 g/litro de acetyl-acetonato de cromo para 450 litros/min. de aire insuflado por el eyector 6, el aire enviado por el eyector es mantenido a una presión de 3,5 kg/cm² gracias al regulador 9.

El espesor de la placa de vidrio es de 6 mm. y sus otras

dimensiones son 300 x 300 mm. La placa de vidrio es calentada durante 5 minutos en un horno eléctrico mantenido a 670° y es desplazada a una velocidad de 13,6 m/min. para ser colocada a una distancia de 24 cms. del orificio de la pistola de proyección electro-estática 2. La resistencia eléctrica del vidrio, durante la proyección del compuesto metálico, es aproximadamente de 10^5 OHMS cm. Cuando la tensión de la fuente de corriente continua 4 es ajustada a 80 KV, el espesor de la película de óxido metálico es de 920 Å y el ancho de la película, para la cual el espesor no sobrepasa del 15% del valor medio, es de 150 mm.

A título de comparación, se ha realizado un ensayo que se sitúa fuera del cuadro de la presente invención. Para este ensayo, la tensión del generador de corriente continua estaba anulada, pero todas las otras condiciones continuaban siendo las mismas. Los resultados muestran que el espesor de la película de óxido metálico es entonces de 400 Å solamente y que el ancho de la película, para la cual el espesor no varía más del 15%, disminuye a 70 mm.

De estos resultados experimentales resulta claramente que el procedimiento de la presente invención, en el que se aplica un campo electro-estático, aumenta de manera eficaz el rendimiento en la formación de la película de óxido metálico, así como la uniformidad de esta película. Por ejemplo, el espesor de la película, obtenido según el procedimiento de la invención, representa 2,3 veces el espesor de la película obtenida en el ejemplo comparativo mencionado más arriba, y el ancho de la parte de la película, que tiene un espesor uniforme es, según la presente invención, 2,1 veces dicho ancho en el ejemplo comparativo.

EJEMPLO 2:

Utilizando el dispositivo descrito en la figura con el mismo polvo de compuesto metálico que se proyecta sobre la misma hoja de vidrio caliente que en el ejemplo 1, se han efectuado ensayos complementarios ajustando, por el regulador 9, la velocidad del polvo de compuesto metálico en el momento de su impacto sobre el vidrio, para obtener las velocidades indicadas en el cuadro 1.

En estos ensayos, la cantidad de polvo proyectado era de 50 g/min.

Diversas características de las muestras de vidrio revestidas de una película de óxido metálico, preparadas en las condiciones anteriores, están señaladas en el cuadro 1.

CUADRO 1

Velocidad del polvo	Uniformidad de la película	Resistencia de la película
2 m/segundo	Un pequeño número de defectos y de irregularidades. Ligera falta de uniformidad.	Rastros de deterioros observables
3 m/segundo	Ningún defecto o irregularidades. Casi uniforme.	Ningún cambio en la abrasión.
4,5 m/segundo	Ningún defecto o irregularidades. Perfectamente uniforme.	" "

En el cuadro 1, la resistencia de la película expresa los resultados de la prueba de abrasión utilizando un aparato de deterioración rotativo.

Las características de este aparato son las siguientes:

- 5 - Carga aplicada: 600 gr/cm².
- Número de revoluciones: 300/min.
- Superficie de aplicación de la carga: 1 cm².
- Distancia de la carga al centro de rotación: 35 mm.
- Material de abrasión: 6 espesores de gas impregnado
10 de un agente de pesaje del vidrio.

Se ve, después de los resultados del cuadro 1, que si la velocidad del polvo ha sido ajustada a un valor superior a 3 m/segundo, la película de óxido metálico obtenida no presenta defectos o irregularidades y posee la uniformidad deseable.
15 Además, su resistencia es conveniente.

EJEMPLO 3:

Utilizando el mismo aparato de preparación de la película de óxido metálico que, precedentemente con una mezcla de polvos formado del 70% en peso de acetyl-acetonato de cromo y
20 30% en peso de acetyl-acetonato de hierro, de granulometría inferior a 100 μ , se ha realizado el tratamiento con una velocidad de la mezcla de polvos en el momento del impacto sobre el vidrio ajustada a 4,5 m/segundo gracias al regulador 9. El rendimiento de la mezcla de polvos está ajustado por el regulador
25 10 a los valores indicados en el cuadro 2. Las placas de vidrio (dimensiones 600 x 600 mm., espesor de 6 mm.) son precalentadas durante 5 minutos en un horno eléctrico mantenido a 670°C. y
pasan delante de la pistola electro-estática 2 con una velocidad de 6,8 m/min., mientras que la pistola es desplazada según
30

un movimiento alternativo (estirado de 80 cm. perpendicularmente a la dirección de progresión de las placas de vidrio, - frecuencia 45 periodos por minutos).

5 La tensión aplicada a la pistola electro-estática es de 80 KV. El espesor y la uniformidad de las capas de óxido metálico así obtenidas están indicados en el cuadro 2, en comparación con los resultados de ensayos realizados sin aplicación de un campo electro-estático entre las placas de vidrio y la placa 3, es decir, en unas condiciones que salen del cuadro de la invención.

10

CUADRO 2

Ensayos	Rendimiento de polvo (g/min.)	Tensión aplicada (KV)	Espesor de la película (A)	Uniformidad de la película.
Según la invención	50	80	520	Uniforme
Según la invención	100	80	980	Uniforme
Prueba	50	0	210	Falta total de uniformidad
Prueba	100	0	260	Falta de uniformidad que resulta del desplazamiento de la pistola

15

20

25

30

Así como se ve después de los resultados del cuadro 2, gracias al procedimiento de la presente invención, el resultado del depósito de óxido metálico es mucho mejor que en las pruebas de ensayos, pues la cantidad de polvo de compuesto metálico que es preciso proyectar es, según la invención, aproximadamente la mitad de lo que es en la prueba de ensayo para obtener un mismo espesor de la película de óxido metálico.

De ello se deduce, gracias a la invención, que el consumo de compuesto metálico puede ser considerablemente reducido y, correlativamente, la cantidad de vapor que proviene de la descomposición térmica del compuesto metálico se hace muy débil, lo que disminuye la polución en el taller. Además, el espesor de la película de óxido metálico obtenido, según la invención, es muy uniforme y en todo caso mucho mejor que el de las películas formadas en las pruebas de ensayos.

La placa de vidrio revestida de una película de óxido metálico de 520 Å obtenida según el ejemplo 3, conforme a la presente invención, presenta, desde el punto de vista óptico, un poder reflector de 33% y un poder de transmisión de 47% para el dominio visible del espectro solar.

Este vidrio puede ser utilizado como vidriera bronce que atenúa la luz.

En los ejemplos que preceden, se ha descrito la aplicación de la invención sobre vidrio plano, pero debe entenderse que la invención se aplica también a otros artículos de vidrio tales como botellas, artículos de vidrio cerámicos, vajilla de vidrio, artículos culinarios, etc.

N O T A:

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

1ª.- "Procedimiento y dispositivo para la formación de un depósito de óxido metálico sobre vidrio", de aquellos que se forman por la proyección de polvo de composición metálica que se descompone por el calor en óxido metálico, caracterizado porque dicho polvo de compuesto metálico es proyectado sobre la superficie del vidrio precalentado hasta una temperatura inferior a la temperatura de reblandecimiento del vidrio, pero suficiente para que la resistencia eléctrica de dicho vidrio sea inferior a 10^{10} ohmios centímetro y porque se aplica una diferencia de potencial elevada entre dicho vidrio y el aparato de proyección del citado polvo a fin de conferir a éste una carga eléctrica.

2ª.- "Procedimiento y dispositivo para la formación de un depósito de óxido metálico sobre vidrio", según la reivindicación 1ª., caracterizados porque la diferencia de potencial aplicada entre el vidrio y el aparato de proyección del polvo es superior a 30 kilovoltios, el vidrio es preferentemente conectado al polo negativo.

3ª.- "Procedimiento y dispositivo para la formación de un depósito de óxido metálico sobre vidrio", según las reivindicaciones 1ª. ó 2ª., caracterizados porque el vidrio es calentado a una temperatura superior a 500 grados centígrados y porque se utiliza un polvo de compuesto metálico que se descompone en óxido metálico a una temperatura comprendida entre 100 y 400 grados centígrados.

4ª.- "Procedimiento y dispositivo para la formación de un depósito de óxido metálico sobre vidrio", según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª. a 3ª., caracterizados porque se utiliza un polvo de compuesto metálico de una granulometría inferior a 100 micras, al que se da una aceleración su

ficiente para que su velocidad de impacto sobre el vidrio esté comprendida entre 3 y 10 metros por segundo.

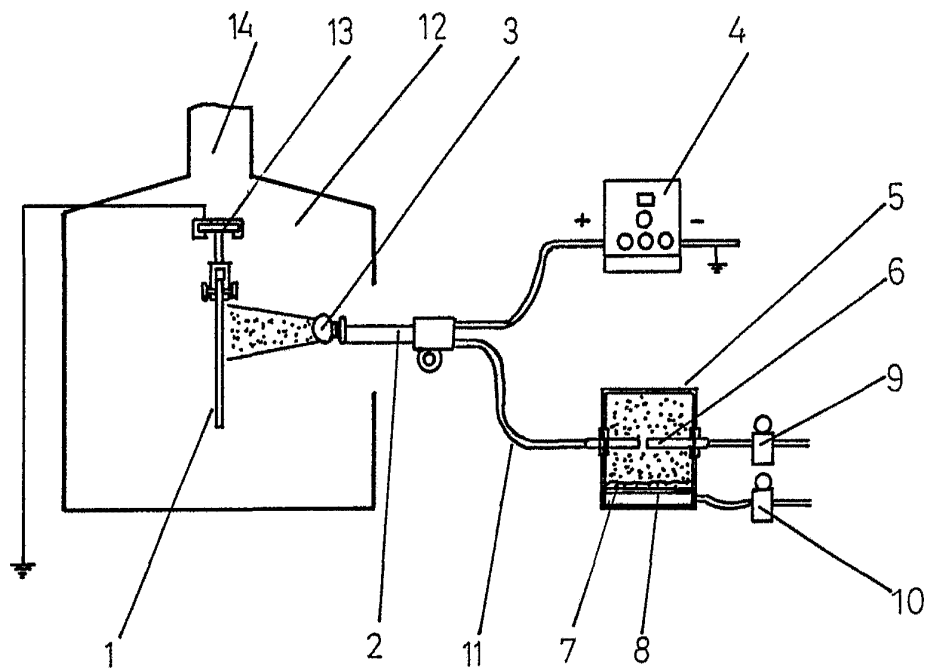
5 5ª.- "Procedimiento y dispositivo para la formación de un depósito de óxido metálico sobre vidrio", según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª. a 4ª., caracterizados porque el polvo de compuesto metálico utilizado es un acetilacetato de un metal elegido entre el cromo, el hierro, el cobalto, el aluminio y el indio.

10 6ª.- "PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA LA FORMACION DE UN DEPOSITO DE OXIDO METALICO SOBRE VIDRIO", según queda escrito y reivindicado en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que consta de 15 páginas mecanografiadas y dibujo adjunto.

Madrid, 21 JUN. 1970

Francisco Javier Plaza
P. P.





Escala variable

21 JUN. 1976

Francisco Javier Plaza
P. P.