



ESPAÑA

455693

ES (11) (21) (10) A 1

FECHA DE PRESENTACION
5-2-77

PATENTE DE INVENCION

| | | | |
|--|--|--------------------------------------|--------------------------|
| 60 PRIORIDADES: 61 NUMERO 4601/76 | | 62 FECHA 5-2-76 | 63 PAIS Gran Bretaña. |
| 64 FECHA DE PUBLICIDAD | 65 CLASIFICACION INTERNACIONAL C03C | 66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA | |
| 67 TITULO DE LA INVENCION UN PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR LA SUPERFICIE DEL VIDRIO | | 16 NOV. 1977 | |
| 68 SOLICITANTE (S) PILKINGTON BROTHERS LIMITED | | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE Prescot Road, St. Helens, Merseyside WA10 3TT-Inglaterra. | | | |
| 69 INVENTOR (ES) David Gordon Loukes, de nacionalidad británica. | | | |
| 70 TITULAR (ES) | | | |
| 71 REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU | | | |

Esta invención se refiere a un procedimiento para modificar la superficie del vidrio. En particular, se refiere la invención a un procedimiento en el que se inducen iones metálicos a emigrar a una superficie de vidrio caliente, desde un cuerpo metálico fundido en contacto con la superficie del vidrio, y al vidrio modificado en su superficie producido por tal proceso.

En un proceso de esta clase, las superficies de una banda caliente de vidrio entran en contacto con cuerpos eléctricamente aislados de un material fundido conductor de la electricidad, y se hace pasar una corriente eléctrica regulada, a través del vidrio, entre los cuerpos fundidos. Los iones emigran desde el cuerpo anódico fundido al interior de la superficie del vidrio y modifican las características de superficie del vidrio. Los iones metálicos introducidos así en la superficie del vidrio pueden permanecer en forma iónica o bien pueden reducirse al metal mediante exposición de la superficie de vidrio caliente a una atmósfera reductora.

Se puede utilizar un elemento metálico localizador en posición, para situar en posición un cuerpo fundido sobre la superficie del vidrio, cuerpo desde el cual se induce la migración de los iones a la superficie del vidrio. El elemento localizador o de colocación en posición puede ser una barra metálica montada por encima y transversalmente respecto a una banda móvil del vidrio que se esté tratando, situándose el cuerpo fundido sobre la superficie superior de la banda por adherencia a la cara inferior del elemento de colocación en posición.

La migración de iones metálicos de un cuerpo metálico fundido al interior del vidrio se puede inducir regulando la concentración de oxígeno en el cuerpo fundido, por ejemplo,

mediante puesta en contacto del cuerpo fundido con una cantidad regulada de gas oxidante.

Se puede utilizar un cuerpo fundido hecho de aleación como fuente de iones metálicos que emigren al vidrio, y las proporciones relativas de los dos metales que emigran se pueden regular. Esta regulación puede lograrse mediante regulación de la temperatura del vidrio y del voltaje aplicado para realizar la migración.

Se ha hallado ahora que, cuando se introducen simultáneamente dos o más metales en el vidrio desde un cuerpo de aleación fundido, en contacto con el vidrio, es particularmente ventajoso situar en posición el cuerpo metálico fundido en contacto con la superficie del vidrio mediante utilización de un elemento de colocación en posición que posea una superficie de localización en posición que comprenda los metales que entran en el vidrio desde el cuerpo fundido.

Conforme a la presente invención, se ha dispuesto un procedimiento para modificar la superficie del vidrio, mientras se encuentra éste a una temperatura susceptible de modificación de superficie, que comprende el mantener un cuerpo de aleación fundido en contacto con la superficie del vidrio por medio de un elemento de colocación en posición que posea una cara de localización en posición comprensiva de por lo menos dos metales que hayan de emigrar al vidrio desde el cuerpo fundido, cara a la cual se adhiere el cuerpo fundido, causándose la migración de los iones de los dos metales citados, por lo menos, desde el cuerpo fundido al interior del vidrio, renovándose el cuerpo fundido mediante disolución de dichos dos metales como mínimo en el cuerpo fundido desde la citada cara de colocación en posición.

Cuanto más gruesa sea la capa de la composición de-

séada, constitutiva de la cara de colocación en posición del elemento localizador, se dispondrá de más metal para renovar el cuerpo fundido.

5 De preferencia, la cara de colocación en posición comprende una aleación de dichos metales.

La cara de colocación del elemento localizador, cara que se disuelve en el cuerpo de aleación fundida durante el proceso del tratamiento, puede contener los dos citados metales en la proporción en la cual tales metales hayan de transferirse al vidrio desde el cuerpo fundido de aleación. La solución de la cara de colocación en posición del mencionado elemento viene a reponer el cuerpo de aleación fundido, sin que sea necesaria ninguna otra operación de reposición.

15 El cuerpo fundido de aleación puede comprender tres metales, uno de los cuales sea un disolvente de los otros dos. De preferencia, el metal disolvente será un metal que no se transfiera al interior del vidrio en ningún grado importante durante el proceso del tratamiento.

También según la invención, el cuerpo de aleación fundido puede comprender un metal disolvente y dos metales de solución, debiendo introducirse estos últimos en la superficie del vidrio, y la cara de colocación en posición del elemento localizador comprenderá los dos metales solutos que se disuelven desde la cara de colocación, para reponer el cuerpo de aleación fundido.

25 El uso de un metal disolvente para dos metales que han de disolverse para ser introducidos en el vidrio, presenta la ventaja fundamental de proporcionar una regulación mejorada de las proporciones de los dos metales solutos que emigran dentro del vidrio. El metal disolvente puede ser bismuto, plomo

30

o estaño.

Al disolverse los metales de la cara colocadora en posición del elemento localizador correspondiente en el cuerpo fundido de aleación, la composición del cuerpo fundido de aleación se ajusta automáticamente, de manera que la proporción en la cual entran los dos metales citados, en el vidrio, es la misma que la proporción en la cual se encuentran presentes en la cara de disolución del elemento colocador o localizador en posición.

De preferencia, la composición de la cara localizadora del elemento colocador se selecciona de modo que regule la proporción en la cual emigran los metales al interior de la superficie del vidrio, independientemente de la temperatura del cuerpo de aleación fundido y del voltaje aplicado para efectuar la migración.

El procedimiento objeto de la invención es especialmente adecuado para el tratamiento de una banda caliente de vidrio que se mueva con respecto al cuerpo metálico fundido, y, por otra parte, la invención proporciona un procedimiento para modificar una superficie de una banda de vidrio que avanza horizontalmente, el cual comprende el poner en contacto una superficie de la banda de vidrio con el cuerpo en aleación fundido comprensivo de los dos metales en cuestión.

Comprende también la invención la modificación de la superficie superior de una banda de vidrio plano avanzante a lo largo de un baño de metal fundido, mediante la producción de la migración iónica electrolíticamente del cuerpo fundido de aleación, a la superficie del vidrio.

Se ha comprobado que los metales oxidables pueden protegerse en la superficie del vidrio mediante introducción

de iones de un metal "protector" en el vidrio.

También de acuerdo con la invención, un metal soluto es un metal oxidable, y el segundo metal soluto es un metal que tiene dos estados de valencia estables y que es, en el estado de valencia inferior, más fácil y rápidamente oxidable que el metal oxidable, efectuándose la migración de iones de los metales solutos desde el cuerpo de aleación fundido, a la superficie del vidrio, y reduciéndose los iones de dicho metal oxidable en la superficie del vidrio al estado metálico antes de exponer la superficie del vidrio a condiciones oxidantes.

En una forma de ejecución, el metal soluto oxidable es cobre y el segundo metal soluble es estaño. La cara de colocación en posición del elemento localizador puede contener entonces de un 98 a un 85 %, en peso en cobre, y de un 2 a un 15% en peso de estaño.

En otra forma de realización, el metal soluto oxidable es plata, y el segundo metal soluble es estaño. La cara de localización del elemento de colocación en posición puede entonces contener de un 98 a un 90 % en peso de plata, y de un 2 a un 10 % en peso de estaño.

El metal disolvente puede ser bismuto.

En otra forma más de realización, el metal disolvente es plomo, uno de los dos metales solutos citados es cobre, y el segundo de los citados metales solutos es un metal que, bajo las condiciones de procedimiento empleadas, forma un óxido metálico que se difunde por la superficie del vidrio. El segundo de los citados metales solutos puede ser zinc o estaño.

Comprende también la invención el vidrio modificado en su superficie producido mediante el procedimiento de la in-

vención.

Describiremos a continuación algunas formas de realización del invento, a modo de ejemplo, con referencia al plano adjunto. El plano es un corte vertical practicado a través de parte de un aparato para fabricar vidrio plano sobre un baño de metal fundido.

Con referencia al dibujo, diremos que un baño de metal fundido 1, por ejemplo de estaño o de una aleación de estaño en la cual predomina el estaño, está contenido en una estructura de tanque alargada, que posee un suelo 2, unas paredes laterales 3, y unas paredes de extremo 4 y 5 respectivamente en los extremos de entrada y de salida de la estructura del tanque. Un vertedor 6 se proyecta sobre la pared de extremo de entrada 4 y vierte el vidrio fundido 7, por ejemplo vidrio de sosa - cal - sílice, sobre la superficie 8 del baño de metal fundido, bajo la regulación de una puerta reguladora 9. Una estructura de techo 10 se halla montada sobre la estructura del tanque para definir un espacio superior 11 sobre el baño en el que entra una atmósfera protectora, por ejemplo de un 95 % en volumen de nitrógeno, y un 5 % en volumen de hidrógeno, por unos conductos 13. Se mantiene la atmósfera protectora en plenum en el espacio superior 11.

Una banda de vidrio 14 se forma a partir del vidrio fundido 7 vertido en el baño, permitiéndose que el vidrio fundido se extienda lateralmente sobre el baño para formar una capa de vidrio fundido que se hace después avanzar en forma de banda a lo largo de la superficie 8 del baño, por medio de una tracción aplicada a la última banda descargada por el extremo de salida de la estructura del tanque mediante unos rodillos de tracción 15, hasta un túnel de recocido de tipo conocido, no

representado. Se enfría la banda según avanza a lo largo del baño, hasta que está suficientemente rígida para poder extraerla del baño sin daño alguno, y se descarga horizontalmente sobre los rodillos 15, enfriándose más mientras avanza a través del túnel de recocido.

5

Un elemento colocador en posición, 16, en forma de barra, va montado transversalmente y justamente por encima respecto a la superficie superior 17 de la banda de vidrio 15.

Un cuerpo en aleación fundido, que comprende por lo menos dos metales, que han de emigrar al interior de la superficie 17 del vidrio, se adhiere a la cara inferior de colocación en posición del elemento correspondiente que presenta la forma de una barra alargada con una porción de asiento alargada 20, a lo largo de su superficie superior. La porción de asiento 20 está situada con libertad de movimiento deslizante en un sustentador metálico alargado 21, configurado como una sección de canal parcialmente cerrada. El sustentador 21 está suspendido por unos largueros 22 aislados eléctricamente desde una viga enfriada por agua, que se ha indicado en general en 23, y que está sustentada por cada extremo fuera de las paredes laterales de la estructura del techo.

10

15

20

El sustentador metálico 21 del elemento de colocación en posición está conectado por un conductor 24 a un terminal de una fuente de suministro eléctrico, que se ha indicado en 25, la cual puede ser una fuente de c.c. o bien un suministro con interrupción. El otro terminal de la fuente de abastecimiento eléctrico 25, está conectado por un conductor 26 a un electrodo 27 que se sumerge en el baño de metal fundido junto a un extremo del elemento localizador en posición.

25

30

Cuando la fuente de suministro proporciona una

corriente continua uniforme, las conexiones son tales que el elemento localizador 16 se conserva anódico con respecto al baño. Cuando el suministro eléctrico tiene interrupción para la producción de vidrio con dibujos, se hace pasar una forma de onda anódica sobre el conductor 24 al elemento de colocación en posición 16.

El cuerpo de aleación fundido 18 comprende por lo menos dos metales, cuyos iones han de emigrar electrolíticamente al vidrio bajo la influencia del voltaje aplicado, por ejemplo cobre y estaño, o bien plata y estaño.

La cara localizadora en posición 19 del elemento de colocación correspondiente comprende por lo menos los mismos dos metales destinados a emigrar al interior del vidrio, desde el cuerpo fundido de aleación. La cara 19 del elemento localizador en posición se disuelve en el cuerpo de aleación fundido 18 durante el proceso del tratamiento, al causarse la migración de dichos dos metales como mínimo desde el cuerpo de aleación fundido hasta el vidrio. Se repone así el cuerpo fundido de aleación por medio de la solución de la cara de colocación en posición, del elemento localizador, que de preferencia contiene los dos metales en la proporción en la cual tales metales han de transferirse al vidrio desde el cuerpo de aleación fundido.

Se prefiere que la cara localizadora en posición, 19, comprenda una aleación de ambos metales. El elemento 16 puede hacerse en su totalidad de una aleación de los dos metales.

También la cara localizadora en posición 19 puede ser la cara inferior de una tira de la aleación fijada a un elemento de soporte conductor de la electricidad.

Es posible utilizar un elemento localizador que tenga una cara localizadora en posición, cuya composición difiera

de las proporciones relativas de los metales transferidos al interior del vidrio desde el cuerpo de aleación fundido, y emplear un método suplementario de reposición del cuerpo 18 de aleación fundido.

5 Si la composición deseada de la cara colocadora en posición, del elemento localizador correspondiente forma fácil y rápidamente una aleación, el elemento de localización en posición será de una composición homogénea.

10 Sin embargo, se puede utilizar un elemento colocador en posición 16 que tenga una cara de colocación 19 de una composición heterogénea. Por ejemplo, la cara localizadora en posición puede comprender una o más zonas de aleación y una o más zonas de metal.

15 Si la composición deseada no forma convenientemente una aleación, se puede utilizar una mezcla de los componentes en las proporciones deseadas. La mezcla puede recibir la configuración deseada mediante las técnicas de la metalurgia en polvo.

20 La composición de la cara localizadora en posición del correspondiente elemento colocador deberá ser tal que sea estable en estado sólido bajo las condiciones de uso.

25 El elemento localizador en posición puede situarse en la estructura del tanque contentiva del baño de metal fundido en un lugar en el que la temperatura esté entre los límites de 600 y 900°C. Esto plantea una restricción en las composiciones que pueden utilizarse. Además, a una temperatura y una presión 30 dadas, con un sistema de dos componentes, es decir, con adherencia, tanto de la cara de colocación en posición como del cuerpo fundido de aleación a la cara compuesta de los mismos dos metales, resulta un requisito necesario que solamente haya dos fases estables, y cada fase puede tener solamente una

composición estable.

Existe cierto número de soluciones sólidas estables que quedan equilibradas con soluciones fundidas compuestas de los mismos dos componentes a temperaturas situadas entre los límites requeridos. Para lograr un producto deseado con un sistema estable, suele ser ventajoso utilizar un cuerpo fundido de aleación que comprenda tres metales, uno de los cuales sea un disolvente de los otros dos. El metal disolvente es un metal que no se transfiere al interior del vidrio en ningún grado importante durante el proceso del tratamiento. Si se transfiere el metal disolvente al interior del vidrio, puede reponerse mediante alimentación de metal en la superficie del vidrio por delante de la estación de tratamiento, de modo que pase una cantidad de reposición del metal disolvente fundido, sobre la superficie del vidrio, al interior del cuerpo fundido de aleación.

Los dos metales solutos cuyos iones emigran electrolíticamente a la superficie del vidrio, desde el cuerpo de aleación fundido, se reponen en dicho cuerpo en la misma proporción a la cual emigran desde dicho cuerpo al vidrio, mediante disolución de los dos metales desde la cara localizadora en posición 19, del elemento localizador 16. Por consiguiente, se mantiene prácticamente uniforme la composición del cuerpo fundido de aleación, y se mantienen las cantidades deseadas y regulables de los metales emigrantes en el cuerpo de aleación fundida, durante largos períodos.

Esto es particularmente ventajoso en un proceso en continuo, tal como el descrito, para modificar la superficie superior de una banda continua de vidrio en caliente, ya que las proporciones relativas de los metales que emigran al interior

del vidrio desde el cuerpo fundido en aleación, se mantienen constantes durante largo tiempo.

5 La combinación particular de metales y las cantidades relativas de cada metal que se introducen en la superficie del vidrio desde el cuerpo fundido de aleación, dependen del efecto que se trate de producir, por ejemplo del color y/o de las propiedades de regulación solar que hayan de impartirse al vidrio.

10 El uso de un metal disolvente es importante cuando, bajo las condiciones operantes, los metales que se trata de introducir en el vidrio, formen una aleación sólida que contenga los metales en la proporción en que han de introducirse en el vidrio.

15 El metal disolvente es, por consiguiente, un metal que, a temperatura operante, forma una aleación fundida con los metales que se trata de introducir en el vidrio. El metal disolvente elegido puede ser un metal que presente muy escasa tendencia a emigrar al vidrio cuando entra en aleación con los metales solutos particulares, por lo que los metales solutos emigran, de preferencia. Esto no es esencial, sin embargo, y en algunos casos resulta beneficioso utilizar un metal disolvente que emigre al vidrio.

25 El bismuto es un metal disolvente particularmente conveniente, que presenta poca tendencia a emigrar al interior del vidrio y por lo general es la primera elección que se hace para utilización con los metales a los que disuelve, por ejemplo plata, cobre, plomo, níquel, cobalto, estaño, indio, zinc, manganeso y silicio.

30 Otros metales disolventes útiles son el plomo y el estaño.

El plomo disuelve varios metales, entre ellos el cobre, el níquel, el cobalto, el estaño, el indio y el zinc.

El estaño disuelve muchos metales, entre los que se encuentran el hierro, el zinc, el manganeso, el silicio y el titanio.

5

Al disolverse los metales de la cara de colocación en posición 19 del elemento localizador 16, pasando al cuerpo fundido 18 de la aleación, la composición del cuerpo fundido de aleación se ajusta automáticamente, de modo que los dos metales emigran a la superficie del vidrio en la misma proporción que la existente entre dichos metales en la cara de localización en posición, disolvente, del elemento de colocación en posición. La composición de la cara localizadora se puede establecer, por consiguiente, de modo que regule la proporción en la cual emigran los metales al interior de la superficie del vidrio, independientemente de la temperatura del cuerpo fundido de aleación y del voltaje aplicado para efectuar la migración iónica del cuerpo fundido de aleación al vidrio.

10.

15

20

25

30

Cuando se han introducido iones de cobre o de plata en la superficie de un vidrio plano avanzante a lo largo de un baño de metal fundido utilizando procedimientos conocidos, los iones metálicos que emigran al vidrio pueden reducirse por medio de la atmósfera protectora, de nitrógeno/hidrógeno presente por encima del baño, para formar una capa reflectante de metal de cobre o de plata en la superficie del vidrio. Al pasar a continuación la banda de vidrio por el túnel de recocido se ha comprobado que la capa reflectante de metal puede oxidarse por lo menos parcialmente para dar una superficie de una reflectividad mucho más baja que la reflectividad de la superficie en ausencia de oxidación. Unas condiciones térmicas subsiguientes más severas,

en presencia de aire, dan lugar a una mayor oxidación y a una reflectividad reducida.

5 Los metales oxidables, tales como el cobre y la plata, se pueden proteger contra la oxidación en el vidrio introduciendo iones de un metal "protector" en el vidrio con los iones de cobre o plata. Son metales protectores adecuados aquéllos que tienen dos estados de valencia estables y, cuando se encuentran presentes en el vidrio en su estado de valencia inferior son más fácilmente oxidables que la dispersión por la superficie del 10 vidrio del metal que se trata de proteger. El estaño sirve como metal "protector" satisfactorio para el cobre o la plata. Otros metales que se pueden emplear como metales protectores son el hierro, el indio y el manganeso.

15 Un cuerpo de aleación fundido consistente en un metal "protector" y un metal que se trata de proteger, introduce simultáneamente en la superficie del vidrio los iones del metal protector y los iones del metal que se trata de proteger, pero se ha comprobado que resulta difícil regular la proporción del metal que ha de protegerse respecto al metal "protector" en el 20 cuerpo fundido, al tiempo que se mantiene constante y uniforme la composición del cuerpo fundido y, por tanto, el tratamiento del vidrio. Estas dificultades se resuelven con la aplicación de la técnica objeto de la presente invención, esto es, utilizando un cuerpo fundido de aleación que comprende el metal que se 25 trata de proteger, por ejemplo cobre o plata, y un metal "protector", por ejemplo estaño, disuelto en un metal soluto, por ejemplo bismuto, y empleando un elemento de colocación en posición o elemento localizador 16 provisto de una cara de localización en posición 19 que comprende tanto el metal que se trata de proteger, 30 como el metal "protector", de preferencia en la misma proporción

en la que deben introducirse en la superficie del vidrio.

He aquí algunos ejemplos de aplicación del invento:

Ejemplo 1

5 Se utilizó el aparato descrito con referencia al plano, a escala experimental, para producir un vidrio que tenía en la superficie una capa continua reflectante de cobre, utilizando un elemento de localización en posición 16 de cobre/estaño, de composición sensiblemente uniforme.

10 Composición del elemento de localización en posición =
8% de estaño, 92% de cobre, en peso

Composición del cuerpo de aleación fundido =

bismuto en equilibrio con una aleación de 8% de estaño, y 92% de cobre, en peso.

15 El bismuto constituye aproximadamente un 85% del cuerpo de aleación fundido.

Temperatura del cuerpo de aleación fundido =

780° C

Composición de la atmósfera =

5% hidrógeno, 95% nitrógeno, en volumen

20 Dimensiones del elemento de localización o colocación en posición = 50 mm transversales al movimiento de la banda;

12,5 mm en dirección del movimiento de la banda

Velocidad de banda =

46 metros/hora

25 Voltaje aplicado =

2,5 V continuo

Corriente eléctrica =

0,225 amps continua

Tratamiento electrolítico (densidad del flujo eléctrico) =

30 360 culombios/metro cuadrado de vidrio.

Se hizo pasar la banda de vidrio tratada por el túnel de recocido y se cortó en hojas, en la forma conocida. Las hojas resultantes presentaban capas continuas reflectantes de cobre, en la superficie. Las hojas tenían una transmisión de luz blanca del 27% y una reflexión de luz blanca del 26%. Se midieron los valores numéricos de las propiedades ópticas dadas en la especificación utilizando una fuente luminosa C sobre la cara tratada del vidrio.

Se endureció una de las hojas a continuación al aire mediante un procedimiento térmico de endurecimiento, y no se apreció pérdida importante de reflectividad con ello.

Se analizó la composición de la capa de metal en el vidrio y se halló que correspondía a la composición del elemento 16 localizador, de aleación, es decir : 8% de estaño, 92% de cobre. No se encontró en el vidrio cantidad apreciable de bismuto. Se vió que la aleación procedente de la cara 19 de localización en posición, del elemento colocador 16, se había disuelto en el cuerpo fundido de aleación 18, reponiéndose así el cuerpo de aleación.

20 Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, en las siguientes condiciones:

Temperatura del cuerpo fundido de aleación =

770° C

25 Composición de la atmósfera =

10% de hidrógeno, 90% de nitrógeno
en volumen.

Voltaje aplicado =

2,0 voltios continuo

30 Corriente eléctrica =

0,175 amperios continua

Tratamiento electrolítico (Densidad del flujo eléctrico) =
270 culombios/metro cuadrado de vidrio.

Se obtuvieron resultados similares a los del Ejemplo

5 1. El vidrio producido presentaba una transmisión de luz blanca del 42% y una reflexión de la luz blanca del 23%. El metal de la cara localizadora en posición 19, del elemento de colocación en posición, se había disuelto en el cuerpo fundido de aleación, y la composición de la capa metálica en el vidrio correspondía
10 a la composición del elemento de localización, en aleación.

En ambos Ejemplos 1 y 2, la proporción entre estaño y cobre de la superficie del vidrio es la misma que la proporción entre estaño y cobre en el metal de reposición que se disuelve a partir de la cara de localización del elemento colocador en
15 posición. Así pues, la proporción entre estaño y cobre que pasaron al vidrio se reguló situando un elemento colocador en posición provisto de una cara localizadora de composición seleccionada.

El uso de incluso una proporción muy pequeña de estaño, por ejemplo de 0,5% en peso, en la cara localizadora del elemento colocador en posición provee al metal de cobre existente en el vidrio de cierta protección contra la oxidación. No obstante, según sean las condiciones a las cuales ha de someterse la superficie tratada, se prefiere por lo general utilizar por lo
20 menos un 2% en peso de estaño para disponer una protección satisfactoria contra la oxidación.

Se cree que el uso de una alta proporción de estaño, superior al 30% en peso, tenderá a interferir el desarrollo del color del cobre en el vidrio. No obstante, en la práctica, cuando
25 se trata vidrio plano, producido en un baño de metal fundido, el
30

límite superior de la concentración de estaño en una aleación
cobre/estaño constitutiva de la cara localizadora del elemento
de posición se determina por el punto de fusión de dicha alea-
ción. Si la aleación contiene demasiado estaño, por ejemplo más
5 del 20% habrá una tendencia de fluidez en una fase de bajo punto
de fusión. Para un empleo a altas temperaturas, por ejemplo
800° C, es deseable que el contenido de estaño de la aleación
no exceda del 15% en peso, para evitar que se funda la cara de
localización del elemento colocador en posición.

10 Así pues, cuando se utiliza un elemento de colocación
en posición provisto de una cara localizadora cobre/estaño, se
prefiere que tal cara se componga del 2 al 15% en peso de estaño,
y del 98 al 85% en peso de cobre.

15 La cara localizadora puede estar totalmente compuesta
de una aleación cobre/estaño que tenga la composición deseada.
Se ha comprobado que cuando se trata la superficie superior de
una banda de vidrio plano avanzante a lo largo de un baño de
metal fundido, hay ventajas en utilizar un elemento de colocación
en posición provisto de una cara localizadora que comprenda una
20 zona central de aleación cobre/estaño con revestimientos de
cobre. La composición de la aleación y la proporción de la
aleación respecto al cobre estarán determinadas de manera que
la composición global de la cara localizadora en posición que-
de dentro de los límites del 2 al 15 % en peso en cuanto al
25 estaño, y del 98 al 85 % en peso de cobre. Los revestimientos
de cobre se disponen en las caras verticales de entrada y sa-
lida del elemento colocador 16. Estos revestimientos de cobre
ayudan a la humectación del cuerpo en aleación fundido sobre
la cara localizadora y ayudan a contrarrestar toda tendencia
30 en los bordes de entrada y salida de la cara localizadora a

disolverse más rápidamente que la superficie central de la cara localizadora.

5 Resulta deseable que la cara localizadora del elemento colocador en posición no contenga ninguna impureza que pueda afectar perjudicialmente al tratamiento del vidrio. En particular, se ha comprobado que es deseable mantener la concentración de fósforo, que tiende a interferirse en el tratamiento del vidrio, por debajo de las 200 partes por millón, y de preferencia por debajo de las 100 partes por millón.

10 También se ha comprobado que resulta deseable evitar lo más posible la presencia de metales reactivos que formen óxidos estables en los que la valencia del metal sea de 3 o más, por ejemplo cromo, aluminio, tierras raras, circonio, silicio y lántano.

15 Disponiendo un suministro eléctrico con interrupción en el elemento de colocación en posición, se puede aplicar el procedimiento de la invención para un tratamiento decorativo del vidrio. En la Patente española nº 406.736 se han descrito técnicas adecuadas para la interrupción del suministro y la consiguiente aplicación de tratamientos decorativos.

20

Ejemplo 3

 El aparato descrito con referencia al dibujo se utilizó para producir un dibujo decorativo en la superficie de un vidrio plano avanzante en forma de banda a lo largo de un baño de metal fundido, utilizándose un elemento de localización en posición compuesto por una aleación cobre/estaño, de planta octagonal. El elemento de colocación en posición se hizo con una aleación contentiva de un 8 % de estaño y un 92 % de cobre, en peso. Se aplicó una serie de impulsos anódicos al elemento de colocación en posición bajo las condiciones si-

25

30

güentes:

- 5 Composición del cuerpo de
aleación fundido = bismuto en equilibrio con
una aleación de un 8 % de
estaño, y un 92 % de cobre,
en peso.
El bismuto constituye apro-
ximadamente el 85 % del
cuerpo fundido de aleación.
- 10 Temperatura del cuerpo
fundido en aleación = 720°C
Composición de la atmós-
fera = 10 % de hidrógeno, 90 % de
nitrógeno, en volumen.
- 15 Dimensiones del elemento
de localización en posición= un octágono de una super-
ficie de 1400 milímetros
cuadrados.
Velocidad de la banda = 76 metros/hora
- 20 Longitud de la pulsación
anódica = 20 ms.
Voltaje de la pulsación
anódica (máximo) = 180 voltios
Culombios anódicos por
pulsación = 0,55 culombios
- 25 Intervalo entre pulsa-
ciones = 2500 ms
Tratamiento electrolítico= 375 culombios/metro² de
(Densidad del flujo eléctrico) vidrio/pulsación.
- 30 Se hizo pasar la banda de vidrio por el túnel de

recocido y se cortó en hojas en la forma conocida. Cada hoja producida tenía un dibujo decorativo compuesto por una fila de octágonos de cobre reflectante, en la superficie. Los octágonos de cobre presentaban una transmisión de la luz blanca del 30 %, y una reflexión de la luz blanca del 30 %. No se apreció pérdida importante de reflectividad al endurecer térmicamente a continuación el vidrio al aire.

Se repitió este proceso con intervalos menores entre las pulsaciones para producir una superposición entre los octágonos tratados en la superficie del vidrio. Los elementos superpuestos del dibujo en forma de octágonos que se produjeron mostraron una buena reflectividad, que no se perdió en el curso del subsiguiente endurecimiento térmico al aire.

Ejemplo 4

Se utilizó el aparato descrito con referencia al dibujo para producir vidrio que poseía una capa continua de plata reflectante en la superficie, utilizándose un elemento localizador en posición 16 de plata/estaño de una composición prácticamente uniforme.

| | | |
|----|--|---|
| 20 | Composición del elemento localizador en posición | = 5 % estaño, 95 % plata, en peso. |
| 25 | Composición del cuerpo en aleación fundido | = Bismuto en equilibrio con una aleación de un 5% estaño y un 95% plata, en peso. |
| | Temperatura del cuerpo en aleación fundido | = 707°C |
| 30 | Composición de la atmósfera | = 10 % hidrógeno, 90 % nitró- |

geno, en volumen.

Dimensiones del elemento

5 localizador en posición = 50 mm transversalmente al movimiento de la banda, 10 mm en dirección del movimiento de la banda.

Velocidad de la banda = 46 metros/hora

Voltaje aplicado = 5,1 V, continuo

Corriente eléctrica = 0,20 amperios, continua

10 Tratamiento electrolítico

(Densidad del flujo eléctrico) = 320 culombios/metro cuadrado de vidrio.

Se hizo pasar la banda de vidrio tratada por el túnel de recocido y se cortó en hojas en la forma conocida.

15 Las hojas resultantes presentaban en su superficie capas de plata continuas reflectantes, con una transmisión de la luz blanca del 30 % y una reflexión de la luz blanca del 33 %.

Se endureció al aire una de las hojas a continuación, mediante un procedimiento de endurecimiento térmico. No se apreció pérdida importante de reflectividad durante el endurecimiento.

Se analizó la composición de las capas metálicas en el vidrio, y se halló que correspondía prácticamente a la composición del elemento localizador en posición, en aleación, es decir, 5 % de estaño y 95 % de plata. No se encontró en el vidrio cantidad apreciable de bismuto. Se comprobó que la aleación de la cara localizadora 19 del elemento de colocación en posición 16 se había disuelto en el cuerpo 18 fundido de aleación, reponiéndose así el cuerpo de aleación.

El uso de una proporción de estaño, incluso muy pequeña, por ejemplo de 0,5% en peso, en la cara localizadora 19

del elemento de situación en posición 16, provee al metal de plata oxidable del vidrio de cierta protección contra la oxidación. Según sean las condiciones a las que haya de someterse la superficie tratada, se prefiere emplear por lo
5 menos un 2 % en peso de estaño. Las aleaciones de plata/estaño tienen puntos de fusión inferiores que las aleaciones correspondientes de cobre/estaño, y la cara de localización 19 contendrá menos de un 10 % en peso de estaño, si bien pueden emplearse proporciones más altas, por ejemplo del 20 % en peso,
10 cuando no sea un problema el punto de fusión de la aleación. Así, una cara de localización en plata/estaño de un elemento de colocación en posición empleado en el procedimiento de la presente invención, comprenderá de preferencia del 2 al 10 % en peso de estaño, y del 98 al 90 % en peso de plata. La cara
15 localizadora 19 puede estar compuesta enteramente de una aleación de plata/estaño o bien puede comprender una superficie central en aleación de plata/estaño con revestimientos verticales de entrada y salida en plata no aleada.

En los Ejemplos 1 a 4, se utiliza un elemento
20 localizador en posición hecho en aleación que tiene una cara localizadora compuesta de dos metales que emigran del cuerpo fundido de aleación al interior del vidrio, para regular la proporción en la cual entran los dos metales en el vidrio, independientemente de la temperatura del cuerpo hecho en aleación y del voltaje utilizado para ocasionar la migración.
25

Se han utilizado comercialmente cuerpos en aleación fundida de cobre/plomo para introducir una dispersión de cobre/plomo en la superficie de vidrio flotante, regulándose la proporción del cobre mediante selección de la temperatura del
30 cuerpo fundido en aleación y del voltaje utilizado para efec.

tuar la migración. Es de desear poder regular la proporción entre cobre y plomo emigrantes, independientemente de la temperatura de la aleación y del voltaje empleados, pero no se ha hallado practicable, hasta el presente, emplear un elemento de colocación en posición con una cara localizadora en aleación cobre/plomo de una composición seleccionada para regular la proporción en la cual emigran el cobre y el plomo al vidrio plano que avanza a lo largo de un baño de metal fundido. La causa es que a las temperaturas usuales empleadas en los procedimientos de fabricación de tales vidrios planos, las aleaciones cobre/plomo requeridas están en fusión.

Sin embargo, se puede emplear un elemento localizador o de colocación en posición, hecho en una aleación, para regular la proporción en la cual el cobre y el plomo emigran al interior de la superficie del vidrio flotante. Se utiliza un elemento de colocación que posee una cara localizadora sólida en aleación de cobre/zinc, en conjunción con un cuerpo fundido de plomo/cobre/zinc, sirviendo el plomo como disolvente del cobre y del zinc. Cuando se conecta el cuerpo fundido como ánodo respecto al vidrio, los iones de plomo, cobre y zinc emigran del cuerpo en aleación fundido al interior de la superficie del vidrio. Además, se cree que por lo menos parte del plomo y del zinc se difunde en el vidrio en forma de óxidos, formados por la reacción de los metales del cuerpo fundido por el oxígeno que se libera electro-líticamente.

Se ha comprobado que la presencia de mayores proporciones de zinc disminuye la cantidad de plomo que penetra en el vidrio, y que, por tanto, aumenta la proporción del cobre respecto al plomo que entran en el vidrio. Se supone que el óxido de zinc se forma más rápidamente que el óxido de plomo, por lo que el

zinc utiliza al oxígeno, que queda indisponible para formar óxido de plomo para su difusión dentro del vidrio.

5 En los Ejemplos 5 y 6, el metal disolvente en el cuerpo de aleación fundido es plomo, uno de los dos metales solutos es cobre y el segundo de los metales solutos es zinc o estaño, cada uno de los cuales, bajo las condiciones del proceso utilizadas, forma un óxido metálico que se disuelve en la superficie del vidrio. Los metales solutos se reponen mediante solución a partir de la cara localizadora del elemento colocador en posición.
10

Ejemplo 5

El aparato descrito con referencia al dibujo se empleó para producir un vidrio que tenía en su superficie una dispersión continua de cobre/plomo, hallándose presentes el cobre y el plomo en una proporción deseada. El elemento de localización
15 empleado estaba compuesto de una aleación del 5 % en peso de zinc y del 95 % en peso de cobre.

Composición del cuerpo fundido en aleación = plomo en equilibrio con cobre y zinc disueltos a partir del elemento de colocación.
20

Temperatura del cuerpo fundido en aleación = 775°C
25 Composición de la atmósfera = 10 % hidrógeno, 90 % nitrógeno, en volumen

Dimensiones del elemento colocador en posición = 50 mm transversalmente al movimiento de la banda;
30 12,5 mm en dirección del

movimiento de la banda.

Velocidad de la banda = 46 metros / hora
Voltaje aplicado = 2,9 V, continuo
Corriente eléctrica = 0,225 amperios, continua

5

Tratamiento electrolítico

(Densidad del flujo eléctrico) = 350 culombios/metro cuadrado de vidrio.

10 Se hizo pasar el vidrio tratado por el túnel de recocido y se cortó en hojas, en la forma conocida. Las hojas tenían una dispersión continua de metal en la superficie contenitiva de cobre, plomo y zinc, en las cantidades siguientes:

Cobre en el vidrio = 139 mg/metro cuadrado de vidrio.

15

Plomo en el vidrio = 119 miligramos/metro cuadrado de vidrio

Zinc en el vidrio = 7 mg/metro cuadrado de vidrio.

20 Las hojas presentaban una transmisión de la luz blanca del 40 %, con variaciones de hasta el 65 %, que se cree resultaba de la oxidación de la dispersión metálica en el horno de recocido. La reflectividad de la luz blanca era también variable y llegaba a un máximo del 21 %. Al procederse a un subsiguiente endurecimiento térmico de una de las hojas al aire, se produjo una subsiguiente pérdida de reflectividad y una ganancia en transmisión al oxidarse la dispersión metálica en la superficie del
25 vidrio.

Ejemplo VI

30 Para evitar la oxidación en el horno de recocido y en el posterior endurecimiento, se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 5, utilizándose estaño en lugar de zinc. El

elemento de colocación en posición utilizado estaba compuesto de una aleación del 8 % en peso de estaño y del 92 % en peso de cobre.

| | | |
|----|--|---|
| 5 | Composición del cuerpo de aleación fundido | = Plomo en equilibrio con cobre y estaño disueltos a partir del elemento colocador en posición. |
| 10 | Temperatura del cuerpo fundido en aleación | = 775°C |
| | Composición de la atmósfera | = 10 % de hidrógeno, 90% de nitrógeno, en volumen |
| 15 | Dimensiones del elemento colocador en posición | = 50 mm transversalmente a la dirección del movimiento de la banda |
| | Velocidad de la banda | = 46 metros/hora |
| | Voltaje aplicado | = 2,6 V, continuo |
| 20 | Corriente eléctrica | = 0,25 amperios, continua |
| | Tratamiento electrolítico (Densidad del flujo eléctrico) | = 390 culombios/metro cuadrado de vidrio. |

25 Se hizo pasar el vidrio tratado por el túnel de recocido y se cortó en hojas en la forma conocida. Las hojas presentaron una dispersión metálica continua en su superficie que contenía cobre, estaño y plomo en las siguientes cantidades:

| | | |
|----|--------------------|-----------------------------------|
| | cobre en el vidrio | = 181 mg/metro cuadrado de vidrio |
| 30 | plomo en el vidrio | = 85 mg/metro cuadrado de |

vidrio
estaño en el vidrio = 16 mg/metro cuadrado de
vidrio.

5 Las hojas ofrecían una transmisión de luz blanca del 33 % y una
reflectividad de la luz blanca del 18 %. Las propiedades ópticas
resultaron sensiblemente uniformes, sugiriendo que no se había
producido oxidación importante de la dispersión metálica en el
túnel de recocido. Al procederse al subsiguiente endurecimiento
al aire, no hubo pérdida importante de reflectividad. Se cree
10 que la presencia de estaño en el cuerpo fundido de aleación
tuvo dos efectos:

(a) los iones de estaño reaccionaron con el oxígeno
en el cuerpo fundido de aleación y el óxido de estaño resultante
se difundió por el vidrio. Esto redujo la cantidad de oxígeno
15 disponible para la formación de óxido de plomo en el cuerpo
fundido, y por ende redujo la cantidad de plomo que se difun-
dió como óxido de plomo por el vidrio.

(b) los iones de estaño protegieron al plomo en la
superficie del vidrio contra la oxidación en el túnel de reco-
cido y en el posterior endurecimiento térmico del vidrio al aire.
20

En los Ejemplos 5 y 6, se utilizan el zinc y el estaño
para reducir la cantidad de plomo introducido en la superficie
del vidrio desde un cuerpo en aleación fundido contentivo de
cobre en plomo. De este modo, aumenta sensiblemente la propor-
25 ción del cobre respecto al plomo en el vidrio, por encima de
valores que se pueden lograr convenientemente utilizando un
cuerpo de aleación cobre/plomo con un elemento localizador en
posición, de cobre, para el tratamiento de vidrio flotante.
El aumento de la proporción del cobre respecto al plomo hace
30 variar el color del vidrio hacia el rojo, de una dispersión de

cobre puro.

5 El metal disolvente, el plomo, emigra al interior del vidrio. El contenido en plomo del cuerpo de aleación fundido puede reponerse mediante alimentación de plomo a los bordes de la banda que avanzan a lo largo del baño. El plomo fundido va sustentado sobre la banda dentro del cuerpo fundido en aleación y se incorpora a este cuerpo.

10 Se pueden utilizar otros metales que reaccionen con el oxígeno más fácil y rápidamente que el plomo, para elevar la proporción del cobre respecto al plomo que se introduce en la superficie del vidrio a partir de un cuerpo fundido de aleación contentiva de cobre y plomo. Pueden emplearse metales como el estaño y el zinc, que forman rápidamente óxidos, que se difunden en la superficie del vidrio, para impedir o reducir
15 la difusión por la superficie del vidrio de otros metales como el bismuto y el indio, bajo la forma de sus óxidos.

La migración de iones desde el cuerpo de aleación fundido al interior de la superficie del vidrio puede reforzarse mediante la regulación de la concentración de oxígeno en el
20 cuerpo fundido de aleación.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para modificar la superficie del vidrio mientras éste se encuentra a una temperatura a la cual es susceptible de una modificación de su superficie, que comprende: mantener un cuerpo fundido de aleación en contacto con la superficie del vidrio por medio de un elemento de colocación en posición, y ocasionar la migración de iones metálicos del
30 cuerpo de aleación fundido al interior del vidrio, procedimiento

caracterizado porque el elemento colocador en posición posee una cara localizadora que comprende por lo menos dos metales destinados a emigrar al vidrio desde el cuerpo fundido, cara a la cual se adhiere el cuerpo fundido, reponiéndose el cuerpo fundido mediante disolución de los citados dos metales como
5 mínimo en el cuerpo fundido a partir de dicha cara localizadora.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cara localizadora comprende una aleación de dichos metales.

10 3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la cara localizadora del elemento de colocación en posición, cara que se disuelve en el cuerpo en aleación fundido, durante el proceso del tratamiento, comprende los dos indicados metales en la proporción en la cual han de
15 transferirse tales metales al interior del vidrio desde el cuerpo fundido de aleación.

4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3, caracterizado porque el cuerpo en aleación fundido comprende tres metales, uno de los cuales es un disolvente
20 de los otros dos.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el metal disolvente es un metal que no se transfiere al interior del vidrio en ningún grado importante durante el proceso del tratamiento.

25 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cuerpo fundido de aleación comprende un metal disolvente y dos metales solutos, metales solutos que están destinados a ser introducidos en la superficie del vidrio, y la cara localizadora del elemento colocador en posición comprende los dos metales solutos que se disuelven desde la cara
30

localizadora para reponer el cuerpo fundido de aleación.

7. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el metal disolvente es bismuto.

5 8. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el metal disolvente es plomo o estaño.

9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque se selecciona la composición de la cara localizadora del elemento de colocación en posición para regular la proporción en la cual emigran los metales al interior de la superficie del vidrio, independientemente de la temperatura del cuerpo fundido en aleación y del voltaje aplicado para efectuar la migración.

10

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, para modificar una superficie de una banda de vidrio que avanza horizontalmente, caracterizado porque se pone en contacto una superficie de la banda de vidrio con el cuerpo de aleación fundido que se adhiere a una superficie de localización en posición que comprende ambos metales.

15

11. Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se modifica la superficie superior de la banda de vidrio plano que avanza a lo largo de un baño de metal fundido haciendo que se produzca la migración iónica electrolíticamente del cuerpo de aleación fundido al interior de la superficie del vidrio.

20

12. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque uno de los metales solutos es un metal oxidable y el segundo metal soluto es un metal que posee dos estados de valencia estable y es, en el estado de valencia inferior, más fácil y rápidamente oxidable que el metal soluto oxidable, se ocasiona la migración de iones de los metales solutos desde

25

30

el cuerpo fundido de aleación al interior de la superficie del vidrio y se reducen los iones de dicho metal soluto oxidable, en la superficie del vidrio, al estado metálico, antes de exponer la superficie del vidrio a condiciones oxidantes.

5 13. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el metal soluto oxidable es cobre, y el segundo metal soluto es estaño.

10 14. Un procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la cara localizadora del elemento de colocación en posición contiene de un 98 a un 85 % en peso de cobre y de un 2 a un 15 % en peso de estaño.

15 15. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el metal soluto oxidable es plata y el segundo metal soluto es estaño.

15 16. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la cara localizadora del elemento colocador en posición contiene de un 98 a un 90 % en peso de plata y de un 2 a un 10 % en peso de estaño.

20 17. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque el metal disolvente es bismuto.

25 18. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el metal disolvente es plomo, uno de los dos citados metales solutos es cobre y el segundo de los indicados metales solutos es un metal que, bajo las condiciones de proceso empleadas, forma un óxido metálico que se difunde dentro de la superficie del vidrio.

30 19. Un procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el segundo de dichos metales solutos es zinc.

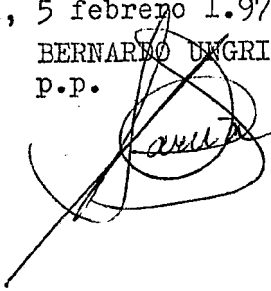
20. Un procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque el segundo de los mencionados metales solutos es estaño.

5 21. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA MODIFICAR LA SUPERFICIE DEL VIDRIO.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y tres páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

10

Madrid, 5 febrero 1.977
BERNARDO UNGRIA
P.P.

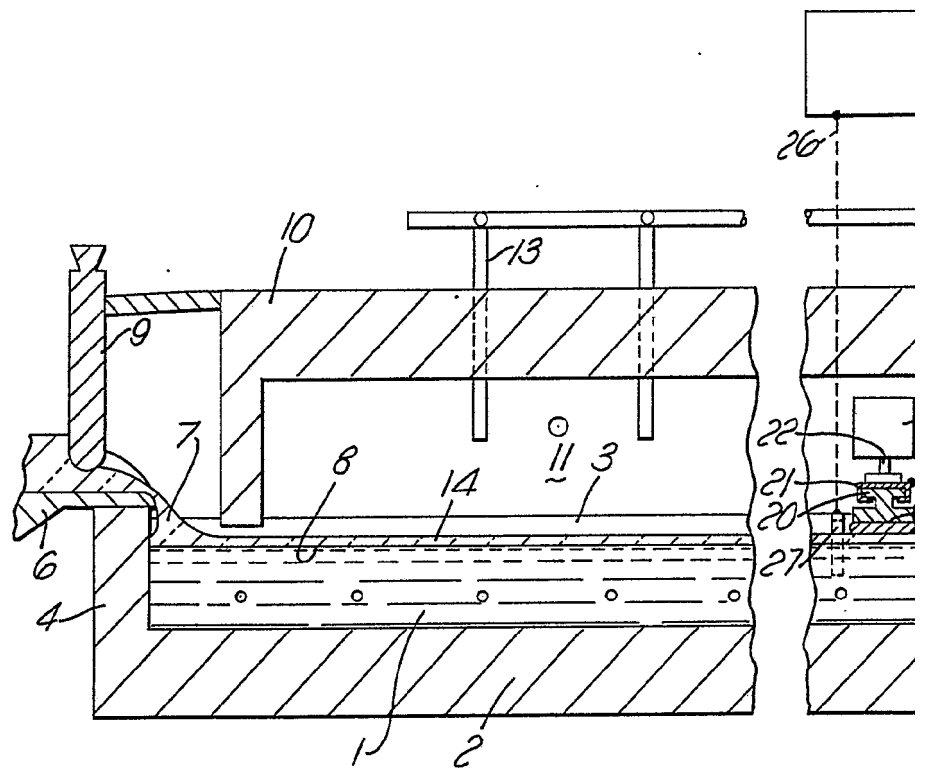


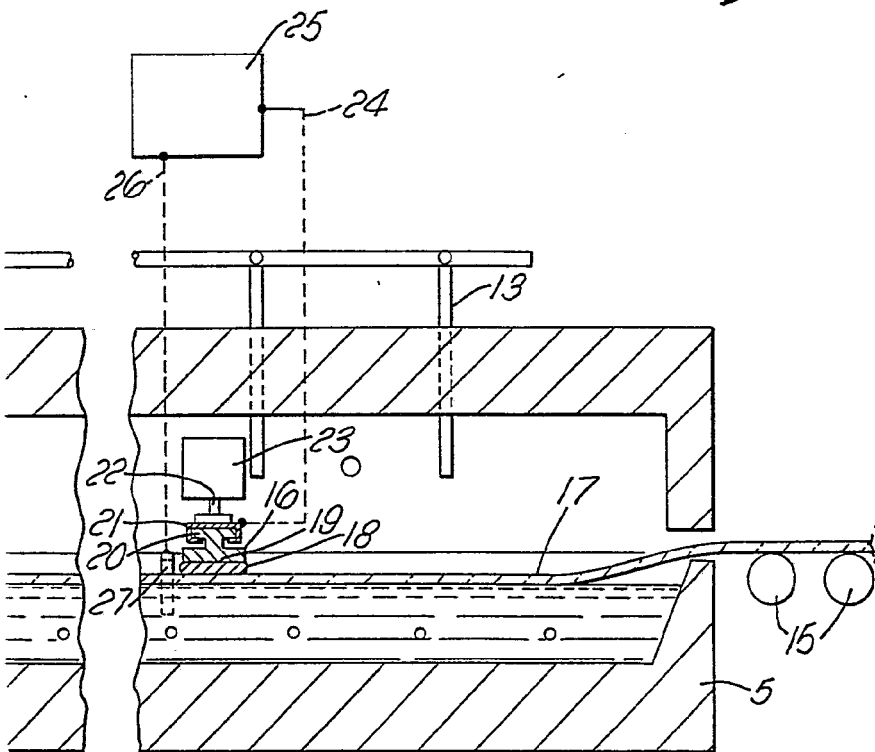
15

20

25

30





ESCALA VARIABLE
Madrid, 5 febrero 1.977
BERNARDO LINSRIA
P.P.