

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de patentes  
con la prioridad que figura en el presente  
sentido de la ley y en virtud de lo  
tenido en cuenta en el expediente.

(11) NÚMERO	459765
(22) FECHA DE PRESENTACION	14 Junio de 1977

(10) A 1

2000 1978

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO 76 18154	(32) FECHA 15 de Junio 1976	(33) PAIS FRANCIA
--	--------------------------------	----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C03 C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCION  
**PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UNA VIDRIERA SEMIREFLECTANTE**

(71) SOLICITANTE (S)  
**SAINT-GOBAIN INDUSTRIES**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
**NEUILLY-SUR-SEINE (Francia) 62 Boulevard Victor Hugo**

(72) INVENTOR (ES)  
**Daniel Philibert, al cual cede todos sus derechos a la sociedad solicitante.**

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
**AGENTE: F. J. B. P. 77A**

1 La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una vidriera semi-reflectante, mediante aplicación de nuevas moléculas híbridas en el tratamiento de objetos de vidrio por pirólisis de un compuesto metálico en su superficie y en particular a la realización de estas vidrieras.

Aunque otros métodos de aplicación de estos compuestos sobre el vidrio sean conocidos, la pulverización, después de la disolución en un disolvente, de preferencia orgánico, es el procedimiento más comunmente utilizado. Esta permite, en efecto, obtener dimensiones de partículas muy finas y bastante bien calibradas, después de un depósito de óxido metálico delgado y particularmente uniforme.

Las soluciones son pulverizadas sobre las hojas de vidrio que salen calientes de fabricación, o previamente calentadas a temperaturas que van de 550 a 640°C, aproximadamente. Se produce así una evaporización de los disolventes y una pirólisis de los compuestos metálicos que, descomponiéndose, dan origen a una capa formada al menos de un óxido metálico sobre el vidrio. Es prácticamente posible depositar así los óxidos de la casi totalidad de los elementos de transición, metales de transición, no nobles, y metales de los grupos III A, IV A y V A, de la clasificación periódica, principalmente Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Si, Zr, Cd, In, Sn, Sb, Bi, Ce, y más particu

1 larmente los óxidos de cromo, de hierro, de cobalto de níquel

Según los óxidos de depositar, los compuestos minerales u organometálicos pirolizables más diversos, cloruro de estaño, dibutilarato de estaño, alcoholatos de titanio  
5 o circonio, acetilacetatos de cromo, hierro, cobalto, -  
indio..., han sido utilizados en la medida en que poseen la estabilidad y facilidad de empleo necesarias, cada uno con sus propiedades específicas, es decir, sus ventajas o  
inconvenientes en cuanto a la regularidad, la adherencia  
10 del depósito, la facilidad, el rendimiento y el costo de la operación, etc.

Se han venido empleando, según los casos, solos o mez  
clados, toda clase de disolventes, aromáticos como el ben  
ceno, el tolueno, alifáticos como el heptano, blanco espi  
15 rítu, cloros (tricloretileno, diclorometano ...) u óxige-  
nos como el etanol, el metanol, el isopropanol, las ceto-  
nas y también ésteres como los acetatos de etilo o de bu-  
tilo.

Para la fabricación de capas conductoras de óxido de  
20 estaño, es además, conocido asociar compuestos clorados  
y fluorados a los compuestos orgánicos de estaño tales co  
mo dibutil-óxido de estaño en la solución empleada para  
tratar la superficie de vidrio.

No obstante, para la fabricación de vidrieras semire-  
25 flectantes clásicas, los mejores resultados parecen, en

1 el momento actual, haberse obtenido por el empleo de los  
B-dicetonatos y más particularmente de los acetilocetona  
tos y las sales complejas serán más particularmente tcma  
das como ejemplo en la descripción que sigue.

5 El benceno es, en particular, muy utilizado como di-  
solvente de los acetiloacetatos que, entre los B-diceto  
natos, forman categoría de sales complejas más empleada.  
El benceno disuelve bien los acetiloacetatos, pero pre-  
senta serios inconvenientes debido a su toxicidad. Lo mis  
10 mo sucede con el diclorometano (muy volátil) o con el --  
trielorotileno.

Se ha procurado, pues, sustituir al benceno por otros  
disolventes que presentan menos inconvenientes, pero los  
acetiloacetatos son menos solubles en estos disolventes  
15 que en el benceno, la calidad de los productos vidrieros  
semi-reflectantes, obtenida después de la pulverización -  
y pirólisis, es mucho menos buena.

No obstante, con el fin de sustituir al benceno por  
un disolvente menos peligroso, igualmente se ha propuesto  
20 utilizar sales organometálicas de largas cadenas hidrocar  
bonadas puestas en solución en disolventes alifáticos por  
que tales sales, sobre todo B-dicetonatos superiores, se  
disuelven particularmente bien en dichos disolventes.

Desgraciadamente se ha constatado que el aumento de  
25 solubilidad obtenida, cuando pasa de una cadena de 5 áto-

1 mos de carbono a una cadena de 10 átomos por ejemplo, se  
efectúa un descenso del rendimiento de la pirólisis a -  
causa del alargamiento de la cadena carbonada de la sal or  
ganometálica.

5 A título de ejemplo, la Solicitante ha utilizado B-  
dicetonatos en  $C_8$  de metales tales como el titanio III, -  
el vanadio, el cromo, el hierro, el cobalto, el aluminio  
el silicio, el circonio, el indio en solución en el hecta  
no, el cobre, el zinc, el titanio IV y el indio en el ace  
10 tato de etilo, para efectuar depósitos sobre hojas de vi-  
drio a 600°C, aproximadamente. La solicitante ha podido  
establecer que, teniendo en cuenta el costo elevadísimo -  
de los B-dicetonatos en  $C_8$  en relación a los acetiloaceto  
natos, el más débil rendimiento de la pirólisis conduce a  
15 un costo de utilización global elevadísimo. Además, se ha  
observado, para ciertos depósitos una peor adherencia al  
vidrio.

También es posible prever el empleo de una mezcla, así  
es como a una solución saturada de un acetiloacetato -  
20 en un disolvente, se puede añadir isovaleroilacetato -  
en gran proporción, hasta diez veces la concentración -  
inicial.

Así es como a una solución saturada (de 0,3% en peso  
de Cr) de acetiloacetato de cromo (AA Cr) en el metanol,  
25 se puede añadir isovaleroilacetato de cromo (IVA Cr) has

1 ta una concentración de 3% en Cr, o sea, una concentra-  
ción total de 3,3% en peso de Cr.

5 Sin embargo, esta clase de solución se revela poco -  
eficaz porque no solamente puede, eventualmente, compli-  
car la selección de las condiciones operatorias sino tam-  
bien, con conocimiento de causa, los dos cuerpos se depó-  
sitan más o menos independientes uno de otro.

10 Esquemáticamente resumido, la posición conocida de -  
la técnica conduce a la alternativa siguiente, para la --  
realización de vidrieras semi-reflectantes, por pulveriza-  
ción de sales organometálicas en solución y pirólisis de  
estas sales:

15 -Bien utilizar acetilacetato disueltos en disolven-  
tes aromáticos o clorados, que llevan a un producto  
de calidad, fabricado mediante un costo poco eleva-  
do, pero con todos los inconvenientes unidos al em-  
pleo de estos disolventes;

20 -bien emplear sales organometálicas de largas cadenas  
hidrocarbonadas disueltas en disolventes alifáticos,  
lo que permite eliminar estos inconvenientes, pero  
consiguiendo un producto más costoso y que, en cier-  
tos casos, presenta una adherencia menor, aunque --  
con una homogeneidad de depósito mayor.

25 Según la invención, es posible remediar este estado  
de cosas y mejorar las condiciones de depósito de los tra

1 tamientos superficiales de objetos de vidrio y las calida  
des de los productos obtenidos partiendo de moléculas or-  
ganometálicas híbridas.

Estas moléculas se caracterizan por una fórmula gene  
5 ral en  $Me_x Y_q$  donde Me representa un metal de los grupos  
III A, IV A y V A de la clasificación periódica o de pre-  
ferencia un metal de transición o de silicio, mientras --  
que X e Y representan unos radicales de naturaleza dife-  
rente de los cuales, uno al menos es un radical que com-  
10 prende un semi-conductor de electrones, tal como el B-di-  
cetona, ester u alcohol, que presenta a lo sumo 10 átomos  
de carbono, el otro puede ser sin embargo un radical inor-  
gánico del grupo F, Cl, Br. El hecho de que los radicales  
X e Y sean diferentes, permite calificar la molécula de hí-  
15 brida. Cuando se utiliza sobre el vidrio una solución de -  
una molécula híbrida de tal o tal metal, los resultados son  
muy diferentes a los dados por una simple mezcla, en efec-  
to, la primera ruptura de una unión del metal determina -  
su pirólisis.

20 Las sales organometálicas, citadas anteriormente, se  
sustituyen por unos compuestos formados de moléculas más -  
complejas, susceptibles de ser disueltos en disolventes -  
alifáticos u oxigenados poco tóxicos tales como alcoholes  
o esterres, que permiten efectuar, en condiciones normales  
25 es decir, por pulverización de la solución sobre un vidrio

1 a una temperatura conveniente y pirólisis de estas moléculas complejas, un depósito de óxido metálico que posee --  
tal o tal propiedad específica de adherirse bien a su soporte y que presenta una homogeneidad satisfactoria por --  
5 un costo más o menos igual a los costos de los procedimientos normales en los que se utilizan acetoacetatos disueltos de disolventes aromáticos o clorados.

Puede pues proponerse una mejor regularidad del depósito, una mejor adherencia al vidrio, una mejor resistencia a la abrasión, etc., conservando una buena solubilidad y un buen rendimiento de la pirólisis. Así es como, por --  
10 ejemplo, los alcoholes serán mejores disolventes de los alcoholatos, cuando los ésteres solubilizaran mejor los --  
complejos correspondientes.

15 Se sabe que los B-dicetonatos pueden ser preparados de manera conocida en sí a partir de B-dicetonas de  $C_5$  a  $C_{10}$  en exceso en relación a una sal metálica tal como --  
 $FeCl_3$ ,  $CrCl_3$ ,  $Cr(NO_3)_3$ ,  $CoCl_2$ , etc.

20 Se agita fuertemente la mezcla y se lava a continuación la solución destilada con agua para eliminar las sales minerales restantes. El complejo organometálico se --  
concentra en seco, después se disuelve en un disolvente orgánico apropiado. La fase orgánica es solubilizada, después secada en  $CaCl_2$ . Se elimina todo rastro de sales minerales por filtración y el disolvente por evaporización.  
25

1 Lo mismo las moléculas híbridas correspondientes -  
pueden ser obtenidas, por ejemplo, por acción simultá-  
nea de acetilacetato destilado y de una B-dicetona de  
C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> tal como la isovaleroilacetona, favoreciendo,  
5 preferentemente, la formación de tal o tal híbrida por  
un ajuste conveniente de las condiciones operatorias.

Según otra característica de la invención, se pue-  
de, si la investigación de ciertas propiedades lo nece-  
sita, utilizar moléculas híbridas conteniendo un radi-  
10 cal inorgánico tal como por ejemplo los primeros haló-  
genos, más particularmente el fluor, que, como se sabe,  
es muy utilizado en este género de aplicaciones vidrie-  
ras.

La invención se aplica al depósito de todos los -  
15 óxidos metálicos cuyo empleo para los depósitos por pi-  
rólisis es conocido, porque conducen a compuestos esta-  
bles y porque sus óxidos conducen a unas capas intere-  
santes en el sector vidriero.

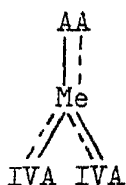
La solicitante ha constatado que los metales más in-  
20 teresantes son Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, -  
Cd, Al, In, Sn, Sb, Bi, y Ce, así como un elemento como  
el Si, cuyas aplicaciones en materia de tratamiento su-  
perficial del vidrio presentan ventajas. En el cuadro -  
de la invención, las moléculas híbridas, formadas de un  
25 metal asociado a un radical acetilacetona y un radical

1 B-dicetona superior dan resultados particularmente interesantes que seran totalmente descritos a continuación.

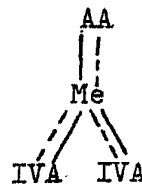
5 Las moléculas tienen, en efecto, las buenas características de la pirólisis de los acetilacetatos del tipo Mex<sub>m</sub> y las excelentes calidades de solubilidad en los disolventes alifáticos u óxigenos de los B-dicetona<sub>n</sub>tos del tipo Mey<sub>n</sub>.

10 Además, la solicitante ha constatado, de manera inesperada, que dos moléculas híbridas distintas, poco solubles respectivamente en un disolvente, pueden serlo al mismo tiempo en este disolvente. Ahora bien, cuando el porcentaje de acetiloacetona aumenta, el precio industrial disminuye, la sensibilidad en un disolvente alifático disminuye, pero el porcentaje de pirólisis aumenta, porque la masa molecular disminuye de manera que la parte orgánica no volatil decrezca. Para un determinado disolvente poco tóxico es posible rechazar el limite de solubilidad. La buena solubilidad en los disolventes considerados es obtenida por la longitud de la cadena IVA, la buena pirólisis es obtenida por la ruptura de la unión Me-AA que inicia la descomposición térmica de la molécula.

25 Esto es lo que señala el cuadro I que ilustra la solubilidad de diversas moléculas del tipo:



Proporción AA/IVA 1/2



2/1

donde Me representa el radical isovaleroilacetona y AA - el radical acetiloacetona, o también de la mezcla de estas dos moléculas en proporciones iguales, parecida aquí a una molécula del tipo 1,5 IVA/1,5 AA, el metal es sucesivamente cromo, hierro y cobalto.

En este cuadro, que a título de ejemplos, cita diversos disolventes escogidos entre los más interesantes, ha sido considerada como buena una solubilidad de la molécula que permite introducir algunos granos por ciento de metal, suficiente para la puesta en práctica del procedimiento.

La posibilidad de poner en práctica en numerosos casos, a título de ejemplo, una "molécula" 1,5/1,5 señala bien el aumento de solubilidad conferido por la molécula 1/2 a la molécula 2/1.

Cuadro I

	Proporción	Metal	disolventes
AA	AA/IVA 3/0	Cr	mala solubilidad salvo bence no y diclorometano
		Fe	mala solubilidad salvo bence no y cloroformo
		Co	muy mala solubilidad salvo - tetracloruro de carbono
Moléculas hí bridas AA/IVA	1,5/1,5	Cr	metanol, etanol, diacetona, alcohol, acetona, acetato - de etilo, etc.
		Fe	etanol, acetona, acetato de etilo (precipitado en el -- tiempo)
		Co	tolueno, etanol, isopropanol acetona, metil-etil-cetona, acetato de etilo
	1/2	Cr	xileno, etanol, acetona, me- til-etil-cetona, metil-isobu til-cetona, acetato de etilo
		Fe	etanol, butil-glicol, acetona
		Co	tolueno, etanol, isopropanol acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona, aceta

1			tato de etilo, etc.
5	IVA	0/3	Cr Blanco-espíritu, hectano, - benceno, tolueno, metanol, - etanol, isopropanol, acetona, metil-etil-cetona, acetato - de etilo, etc.
10			Fe hectano, etanol, butil-gli- col, acetona, acetato de eti lo, etc.
			Co hectano, tolueno, etanol, iso propanol, acetona, metil-etil cetona, acetato de etilo, etc

15

20

25

1 Los ejemplos de tratamiento de hojas de vidrio si-  
guientes ilustran la invención. Estos no tienen, bien  
entendido, ningún carácter limitativo.

El tratamiento se efectúa de manera corriente.

5 La temperatura de la hoja de vidrio durante la pul-  
verización, depende naturalmente de la molécula híbrida  
y del disolvente utilizado, pero generalmente es del or-  
den de 550 a 640°C, como en los procedimientos usuales.

10 A este respecto, se sabe que diversas precauciones  
deben ser tomadas en cuenta a la inflamación del produc-  
to. Estas pueden conducir a aumentar el aire del barri-  
do, luego a bajar la cantidad de óxido que es posible  
se depósita con ayuda de uno de los disolventes anterior-  
mente citados, influyendo en resumidas cuentas en la -  
15 elección a efectuar. Desde este punto de vista, el ace-  
tato de etilo ha demostrado, constituir un excelente -  
arreglo.

20 En efecto las soluciones de acetilacetatos en -  
una mezcla tolueno-alcohol por ejemplo, desentonan li-  
teralmente cuando la temperatura de inflamación es al-  
canzada. La temperatura de inflamación del acetato de -  
etilo y sobre todo del heptano es inferior, y, como pa-  
ra los otros disolventes, baja cuando la cantidad de -  
compuesto metálico aumenta, pero la solución arde enton-  
25 ces con una llama suave, que no es peligrosa.

1 Un ejemplo de temperaturas de inflamación relativa a una molécula híbrida de hierro 1,5 AA/1,5 IVA disuelta en acetato de etilo, se da en el cuadro II, que sigue.

5 Cuadro II

Porcentaje de metal	Temperatura de auto-inflamación °C
0 (disolvente - puro)	412
2	337
2,5	327
3	303

15 La solicitante ha hecho pasar a las pruebas obtenidas unos tests de seguridad mecánica según la norma "ASA Z 26.11.966" (Resistencia a la abrasión de las ruedas CS, 10F, carga 250g, en aparato TABER).

Los resultados obtenidos y las propiedades del vidrio tratado se recogen en el cuadro III que sigue:

20 Ejemplo 1: Cromo - Se ha utilizado una molécula híbrida de cromo que contiene un radical acetiloacetato y dos radicales isovaleroilacetona. La valencia del cromo es III y su número de coordinación es 6. Esta molécula es perfectamente estable - en las condiciones normales, su cantidad de metal es del 25 11,75% en peso. A continuación se ha realizado, a par-

1 tir de esta molécula, una solución al 3% en peso de cromo en el acetato de etilo.

Esta solución ha sido pulverizada sobre el vidrio a la salida del horno de templado vertical, a una temperatura comprendida entre 600 y 620°C.

El vidrio así tratado tiene un color gris metálico en reflexión y amarillento en transmisión.

Ejemplo 2 : Cromo + Hierro - Se ha utilizado además una molécula híbrida -  
10 de hierro que contiene también un radical acetilacetona to y dos radicales isovaleroilacetona. Esta molécula es perfectamente estable en las condiciones normales. Su cantidad en hierro es de 12,65% en peso.

Se ha preparado a partir de esta molécula y de la --  
15 del ejemplo 1 una solución que posee una cantidad en Cr de 1,03% y en Fe de 1,09%. El disolvente utilizado es el etanol.

El depósito tiene una buena homogeneidad y una buena reflexión.

20 Ejemplo 3: Cromo + Hierro - Se prepara una molécula híbrida de cromo que con tiene dos radicales acetilacetona to y un radical isovaleroilacetona. La cantidad de metal de esta molécula es de 13,2% en peso.

25 Por otra parte, se prepara una molécula híbrida de

1 hierro conteniendo 1,5 radical acetilacetona y 1,5 radical isovaleroilacetona (es decir, mezcla equimolecular A.A/2 IVA y A.A/IVA). La cantidad en metal es de 13,3% en peso.

5 Estos dos cuerpos son estables a la temperatura ordinaria y se presentan bajo forma de un alquitran viscoso que es preferible fundir a 100°C para facilitar su puesta en práctica.

10 Tomado separadamente, cada complejo es muy poco soluble en el acetato de etilo. En cambio, son solubles en este mismo disolvente, juntos.

15 La solicitante ha realizado una solución que contiene 1,03% de cromo y 1,09% en peso de hierro en el acetato de etilo. La solución obtenida, filtrada para retener las finas partículas minerales, es muy estable.

Esta solución ha sido depositada en el vidrio en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

20 Ejemplo 4: Cromo + Hierro - La solución utilizada es la misma que en el ejemplo precedente pero más concentrada.

La solución se deposita en continuo sobre el vidrio azul de 6 mm., a la salida de un horno de flotado a una temperatura de 550 a 580°C.

25 Ejemplo 5: Cromo + Hierro - Se trata de las mismas sales que en el ejemplo 4

1 pero el disolvente utilizado es una mezcla 1/1 en volumen de acetato de etilo y de isopropanol.

La cantidad en cromo es de 1,6% en peso.

La cantidad en hierro es de 1,8% en peso.

5 Las condiciones de pulverización son idénticas a las del ejemplo 4.

Ejemplo 6: Cobalto - Se prepara una molécula híbrida de cobalto que contiene 1,5 radical isovaleroilacetona y 1,5 radical acetiloacetona  
10 La cantidad de metal de esta molécula es de 12,8 %.

Se prepara a partir de esta molécula una solución en el acetato de etilo a 2% en peso de metal. Esta solución se deposita en el vidrio en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

15 Ejemplo 7: Titanio - Se prepara una molécula híbrida de titanio que contiene dos radicales acetiloacetato y dos radicales cloro. La valencia del metal es aquí de 4. La cantidad en metal de este compuesto es de 15,5%.

20 Se prepara una solución en la acetona a 1,8% en peso de metal y se la deposita sobre el vidrio en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

Cuadro III (1ª parte)

Ejemplo	Metal en peso	Proporción AA/IVA	Disolvente	Número de ciclos TA BER a 50%
1	Cr=3	1/2	acetato de etilo	1100
2	Cr=1,03 Fe=1,09	1/2 1/2	Etanol	4070
3	Cr=1,03 Fe=1,09	2/1 1,5/1,5	acetato de etilo	5700
4	Cr=1,70 Fe=1,80	2/1 1,5/1,5	acetato de etilo	4450
5	Cr=1,60 Fe=1,80	2/1 1,5/1,5	acetato de etilo + iso propanol	4875
6	Co=2,00	1,5/1,5	acetato de etilo	4140
7	Ti=1,80	clorado	acetona	3330

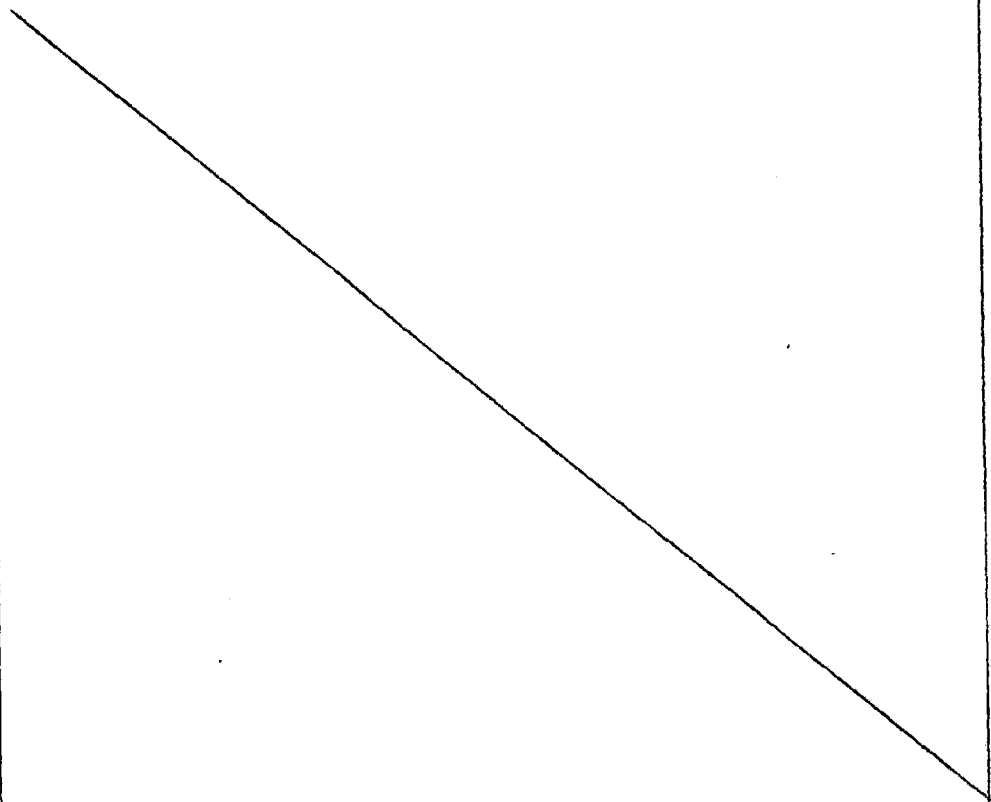
Cuadro III (2ª parte)

	Reflexión energética	transmisión energética	Reflexión luminosa	Transmisión luminosa	Factor solar
1	0,27	0,57	0,35	0,58	0,61
5	0,26	0,52	0,34	0,46	0,57
	0,24	0,54	0,32	0,49	0,60
	0,29	0,32	0,37	0,34	0,42
	0,29	0,32	0,37	0,34	0,42
	0,31	0,44	0,35	0,36	0,50
10	0,25	0,66	0,32	0,67	0,68

15

20

25



NOTA :

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

1

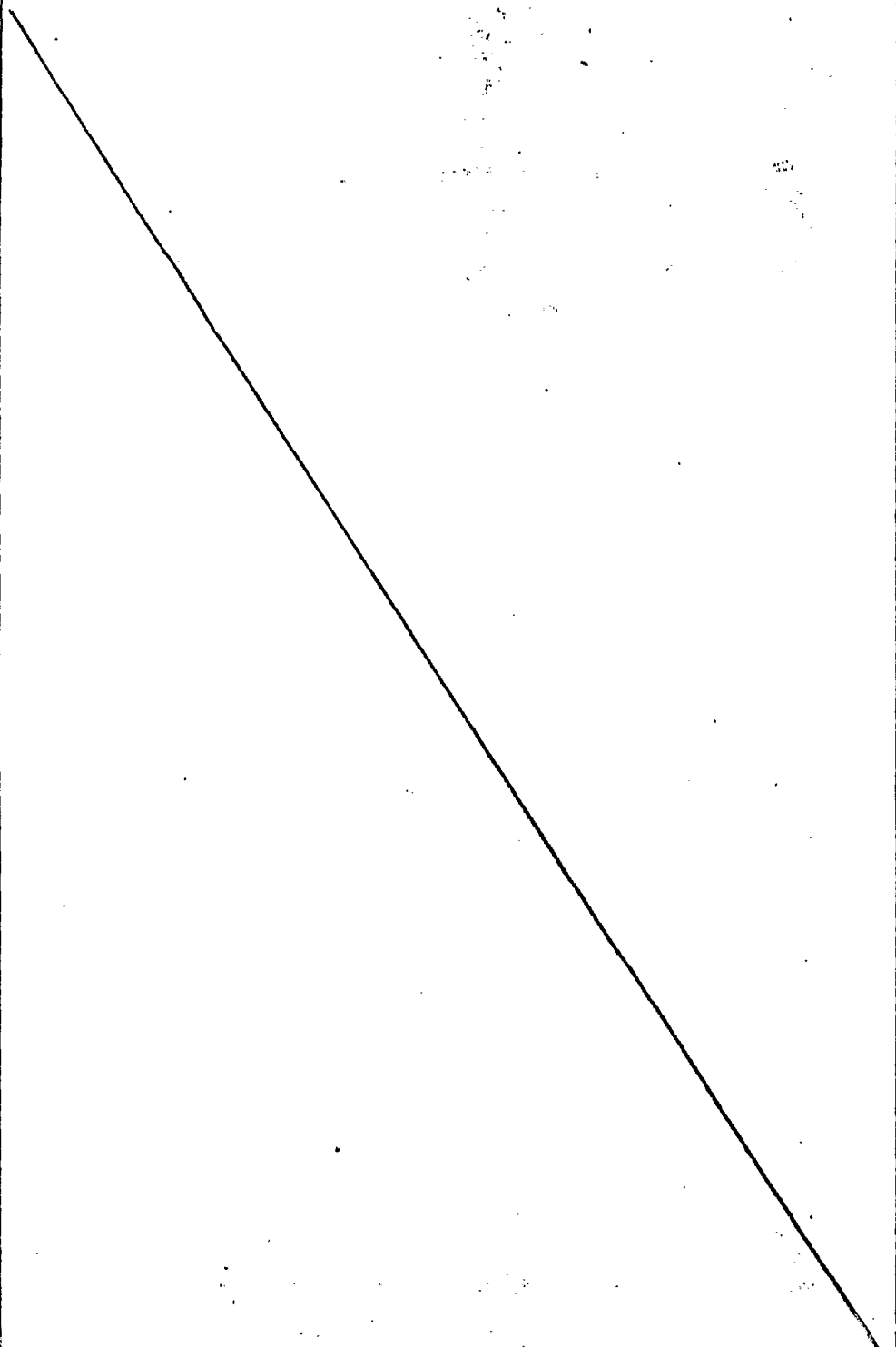
5

10

15

20

25



REIVINDICACIONES

1  
5  
10  
15  
20

1ª) "Procedimiento de fabricación de una vidriera semi-reflectante", caracterizado porque mediante la aplicación de nuevas moléculas híbridas en el tratamiento de objetos de vidrio por pirólisis de un compuesto metálico en su superficie, se obtiene una capa formada de al menos un óxido de un elemento de transición de carácter metálico, por proyección de una solución de un compuesto orgánico de este elemento sobre esta superficie, previamente llevada a temperatura suficiente, para provocar, después de la evaporación del disolvente, la pirólisis del compuesto. Este compuesto comprende al menos una molécula híbrida de la forma  $MeX_p Y_q$  donde Me representa el elemento de transición, mientras que X e Y representan unos radicales de naturaleza diferente, que presentan al menos 10 átomos de carbono, de los cuales al menos uno forma parte del grupo siguiente : (B-dicetona, ester, alcohol).

20

2ª) "Procedimiento de fabricación de una vidriera semi-reflectante", según la reivindicación 1ª, caracterizado porque uno de los radicales X, Y, es un halógeno del grupo (fluor, cloro, bromo).

25

3ª) "Procedimiento de fabricación de una vidriera semi-reflectante", según la reivindicación 1ª, caracterizado porque X representa un radical B-dicetona teniendo

- 1 de 6 a 10 átomos de carbono, e Y, un radical de acetilacetona.
- 4a) "Procedimiento de fabricación de una vidriera semi-reflectante", según la reivindicación 3a, caracterizado porque X es el radical isovaleroilacetona.
- 5 5a) "Procedimiento de fabricación de una vidriera semi-reflectante", según la reivindicación 4a, caracterizado porque la molécula híbrida comprende un radical acetilacetona y dos radicales isovaleroilacetona.
- 10 6a) "Procedimiento de fabricación de una vidriera semi-reflectante", según la reivindicación 4a, caracterizado porque la molécula híbrida comprende dos radicales acetilacetona y un radical isovaleroilacetona.
- 15 7a) "Procedimiento de fabricación de una vidriera semi-reflectante", según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque Me es elegido del grupo que comprende el titanio, el cromo, el hierro y el cobalto.
- 20 8a) "Procedimiento de fabricación de una vidriera semi-reflectante", según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza una mezcla de al menos dos moléculas híbridas en solución, en un mismo disolvente.
- 25 9a) "Procedimiento de fabricación de una vidriera semi-reflectante", según la reivindicación 8a, caracte-

1 rizado porque una de las moléculas híbridas, al menos,  
es poco soluble separadamente en este disolvente.

5 10a) "Procedimiento de fabricación de una vidriera semi  
reflectante", según una de las reivindicaciones  
precedentes, caracterizado porque el disolvente es un  
disolvente oxigenado.

10 11a) "Procedimiento de fabricación de una vidriera semi  
reflectante", según una de las reivindicaciones  
precedentes, caracterizado porque el disolvente es ace  
tato de etilo.

15 12a) "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UNA VIDRIERA SEMI  
REFLECTANTE", según queda descrito y reivindicado  
en la precedente memoria y nota reivindicatoria, que  
consta de veintitres hojas mecanografiadas.

15 Madrid, 14 junio 1977.

Francisco Javier Plaza  
P. P.

20

25