



19	ES	11 21	NUMERO 459877	10	A 1
		22	FECHA DE PRESENTACION 17 de Junio de 1977		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76 18475	17 de Junio 1976	FRANCIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C03C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE REVESTIMIENTO DE UNA VIDRIERA, CON UNA CAPA DE OXIDO METALICO.		
71 SOLICITANTE (S)		
SAINT-GOBAIN INDUSTRIES		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
NEUILLY-SUR-SEINE (Francia) 62 Boulevard Victor Hugo		
72 INVENTOR (ES)		
Daniel Philibert, el cual cede todos sus derechos a la sociedad solicitante.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
AGENTE: F ^{CO} JAVIER PLAZA		

UNE A-4 MOD. 3106

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUL. 1978 20 JUL. 1978



1 La invención se refiere a un nuevo procedimiento
de revestimiento de una vidriera, con una capa de óxido
metálico. La invención se refiere también a las aplica
ciones de este procedimiento, especialmente a la reali
5 zación de vidrieras semi-reflectantes, y a la obten
ción de soportes presentando en la superficie motivos
decorativos, en particular dibujos de motivos repeti
dos.

10 A continuación de la presente descripción se habla
rá especialmente de soportes de vidrios, pues esencial
mente la invención ha sido concebida para tal aplicación.
Sin embargo deberá entenderse que la invención se aplica
a cualquier tipo de soporte utilizable, en las condicio
nes de puesta en práctica del procedimiento, en parti
15 cular soportes de chapa o vitrocerámicos.

20 Se sabe que el empleo de vidrieras semi-reflectan
tes se ha desarrollado mucho, estas vidrieras reflejan
las radiaciones infrarrojas del sol, dejando penetrar
la radiación del espectro visible e impidiendo ver por
transparencia en los locales donde son instaladas. Com
prenden generalmente una fina capa de óxido metálico,
o de una mezcla de óxidos metálicos, tales como los óxi
dos de cobalto, de cromo, de hierro o de estaño. Se em
plean también películas de óxidos de estaño o de titanio
25 para reforzar la resistencia superficial del vidrio a

1 a las rayaduras, o incluso mezclas de óxido de estaño y
óxido de indio u óxido de antimonio y óxido de estaño pa
ra hacer electro-conductora la superficie de las vidrieras.

5 Se realizan habitualmente tales capas finas de óxido
poniendo una hoja de vidrio a temperatura elevada y de-
positando sobre ella compuestos metálicos en estado li-
bre o en solución, susceptible de descomponerse en óxi-
dos al calor. Las temperaturas de descomposición son ge-
neralmente del orden de 600°C (580°C para formar Fe_2O_3 ,
10 580°C para formar TiO_2 y 610°C para formar CO_2O_3). La
puesta en práctica de los procedimientos conocidos sobre
hojas de vidrio calentadas a temperaturas tan elevadas
entraña serios riesgos de inflamación, cuando se utilizan
soluciones orgánicas, que son generalmente preferidas,
15 así como la producción de volúmenes importantes de vapo-
res de disolventes.

Por otro lado, la realización de capas con motivos
decorativos, en tales condiciones, es muy delicada, pues
exige el empleo de técnicas con pantalla de seda y exclu-
20 yen la posibilidad de formar motivos repetidos, con ayu-
da de rodillos de caucho, por ejemplo.

La invención viene a remediar estos inconvenientes.

Un primer objeto de la invención es pues proponer
un procedimiento de revestimiento de la superficie de un
25 soporte, con óxidos metálicos en los que la enducción del so-

1 porte con los compuestos metálicos pirolizables se efectúa en frío.

5 Otro objeto de la invención es proponer un procedimiento de revestimiento de la superficie de un soporte con óxidos metálicos, que se preste fácilmente a la realización de motivos decorativos, en particular dibujos con motivos repetidos.

10 La invención tiene pues por objeto un procedimiento de revestimiento de una superficie de un soporte, especialmente de una hoja de vidrio, con ayuda de una fina capa de óxidos metálicos, este procedimiento se caracteriza porque se reviste el soporte, en frío, con una solución de al menos una sal metálica, de preferencia organometálica, pirolizable y porque se calienta a continuación el soporte para llevarle a una temperatura suficiente para provocar la pirólisis de dicha sal.

15 Tal procedimiento conviene muy particularmente, para la realización de vidrieras semi-reflectantes.

20 Otro objeto de la invención está pues constituido por la aplicación del procedimiento definido anteriormente, para la realización de vidrieras semi-reflectantes, esta aplicación se caracteriza porque las sales metálicas utilizadas conducen, por pirólisis, a óxidos metálicos utilizados en la técnica de las vidrieras semi-reflectantes.

25

1 El hecho de que el revestimiento del soporte se efec-
tué en frío, presenta la ventaja de que se puede hacer apa
recer sobre él, antes de la cocción, por cualquier medio
conocido en la técnica, motivos decorativos, lo que exclu-
5 ye el procedimiento habitual de revestimiento al calor.

La invención tiene pues igualmente por objeto la apli-
cación de este procedimiento en la realización de soportes
adornados de motivos decorativos, esta aplicación se
caracteriza porque el revestimiento del soporte con la so-
10 lución de sales metálicas, se efectúa con ayuda de un tam-
pón o rodillo de caucho, e materia plástica o similar, cu-
ya superficie lleve los motivos decorativos a reproducir.
En el caso de un soporte de vidrio, se obtiene así un di-
bujo representado por los óxidos metálicos, sobre un fon-
15 do claro representado por el vidrio.

Variando esta aplicación del procedimiento de la in-
vención, en la realización de soportes adornados con moti-
vos decorativos, puede efectuarse un recubrimiento conti-
nuo del soporte y eliminar localmente del soporte una par-
20 te de la solución de sales metálicas, previamente a la -
pirólisis, con ayuda de un tampón o un rodillo de caucho
de materia plástica o similar, cuya superficie lleve los
motivos decorativos a reproducir.

El recubrimiento del soporte puede, en general, efec-
25 tuarse por cualquier medio conocido en la técnica, en par-

1 ticular por templado, cuando las dos caras del soporte
deben ser recubiertas por pulverización, como en los -
procedimientos usuales de recubrimiento al calor, por
la técnica de cortina, cuando se deseen obtener capas -
5 relativamente espesas, o incluso con ayuda de un tampón
o de un rodillo de caucho.

La solicitante ha establecido que la velocidad de
cocción de la capa de sales metálicas depositada sobre
el soporte, presenta una gran importancia, una cocción
10 demasiado rápida de la capa podría conducir a una destruc-
ción del depósito, o a la aparición de defectos (contra-
ciones, orificios, picaduras). Según la invención, hasta
la evaporación de la mayor parte del disolvente, el ca-
lentamiento de la solución depositada sobre el soporte
15 debe ser efectuada con una subida de temperatura compren-
dida entre 1 a 10°C por minuto, según el espesor de la
capa, las sales utilizadas y la clase del disolvente. El
espesor de la capa depositada, antes de la pirólisis, -
es habitualmente del orden de 500 a 800 Å, que correspon-
20 de aproximadamente de 30 a 150 ml de solución por metro
cuadrado de soporte.

En el caso de una hoja de vidrio fabricada por flo-
tación, la solicitante ha establecido y ésto constituye
otra característica importante de la invención- que el de-
25 pósito de la solución de sales metálicas debe ser efec-

1 tuado, preferentemente, sobre la superficie del vidrio -
que no ha estado en contacto con el baño metálico.

5 En el marco de la invención, puede utilizarse para;
el revestimiento del soporte una solución de cualquier
compuesto metálico, susceptible de conducir, por pirólisis,
10 sis, a los óxidos deseados. Los compuestos preferidos -
son, sin embargo, los B-dicetonatos comprendiendo de 6
a 10 átomos de carbono. Estos presentan, en efecto, la
ventaja de ser solubles en la mayor parte de los disol-
ventes orgánicos usuales (hidrocarburos alifáticos o -
15 aromáticos, alcoholes, ésteres, cetonas, etc...), mien-
tras que los acetyl acetonatos, corrientemente utiliza-
dos para la realización de depósitos semi-reflectantes,
exigen el empleo de disolventes clorados o aromáticos, -
nefastos para los clichés de caucho, y tienen una débil
solubilidad. Por el contrario, los chelatos líquidos se
prestan al empleo de disolventes alifáticos, compatibles
con los órganos de caucho. El heptano conduce, en parti-
20 cular, a una solución de viscosidad conveniente para la
puesta en práctica del procedimiento.

Los dibujos anexos ilustran la invención. Sobre es-
tos dibujos:

25 -La figura 1, es un esquema representando el equipo
utilizado para la realización de motivos decorati-
vos;

1 -La figura 2, es un diagrama ilustrando la subida -
de temperatura del soporte, en el curso del secado
de la solución depositada sobre este soporte.

5 El dispositivo representado sobre la figura 1, es de
un tipo ya conocido. Comprende rodillos, tales como el 1,
arrastrados en rotación por medios motores no representa-
dos, que imprimen un movimiento de traslación a una hoja
de vidrio 2. El sistema de impresión comprende un rodillo
entintador 3, arrastrado en rotación en el mismo sentido -
10 que los rodillos 1 y que se sumerge parcialmente en un re-
cipiente 4, conteniendo la solución de sales metálicas u
órganos metálicos utilizados. Un rodillo secador 5, en con-
tacto superficial con el rodillo entintador 3, y arrastra-
do en rotación en sentido inverso, permite limitar la cua-
15 lidad de la solución depositada sobre el rodillo entintador

Un rodillo imprimidor 6, sobre el que se fija un cli-
che de caucho representando el dibujo a reproducir sobre
la hoja de vidrio 2, es arrastrado en rotación en sentido
inverso al de los rodillos 1, para poner al cliché en con-
20 tacto superficial con el rodillo entintador. El cliché se
impregna así de la solución de impresión, que deposita a
continuación sobre la hoja 2, reproduciendo así el dibujo
del cliché.

25 Se ve que tal equipo se presta bien a la realización
de dibujos sin fin con motivos repetidos.

1 Ventajosamente, el calentamiento de la hoja de vi-
drio, después de la impresión, se efectúa en dos tiempos.
Se procede primeramente a un secado, con una subida de
temperatura bastante lenta, hasta una temperatura supe-
5 rior de 20 a 30°C, a la temperatura de ebullición del di-
solvente, para que la mayor parte de este disolvente pue-
da evaporarse. Tal secado permite obtener una excelente
definición del dibujo imprimido. Se efectúa seguidamente
la cocción, propiamente dicha, a una temperatura permi-
10 tiendo la pirólisis del compuesto metálico u órgano-metá-
lico, por ejemplo en un horno de temple plano.

Una curva de subida de temperatura en una estufa,-
relativa a una solución en el heptano (concentración:
6% en peso de metal) de B-dicetonato de cobalto de 8 áto-
15 mos de carbono, del tipo del utilizado en el ejemplo 3,
que será descrito más adelante, está representado sobre
la figura 2 de los dibujos anexos.

Así como se ha explicado anteriormente, los B-dice-
tonatos de diferentes metales, teniendo de 6 a 10 áto-
20 mos de carbono, convienen particularmente a la puesta -
en práctica del procedimiento según la invención.

Los ejemplos que siguen, que no tienen ningún ca-
rácter limitativo, son relativos a tales compuestos.

25 Ejemplo 1 - Con ayuda de una pistola de proyección,
se revisten diversas hojas de vidrio -

1 del tipo comercializado bajo el nombre "Parsol Gris" -
(marca depositada con una solución en el heptano de B-
dicetonato de cobalto de 8 átomos de carbono (concentra
ción: 2% en peso de metal, cantidad depositada:
5 150 a 250 ml/m²).

Se calientan seguidamente estas hojas en un horno de
temple plano. La velocidad de subida de temperatura del
horno, en principio, es del orden de 90°C/mn. La tempera
tura máxima es de 620°C.

10 Se obtienen así vidrieras semi-reflectantes sobre las
que la capa de óxido de cobalto tiene un espesor de 500
a 620 Å. Su transmisión luminosa está comprendida entre
el 45 y 55%, según el espesor de la capa depositada. El
tinte en transmisión es pardo. La reflexión luminosa aso
ciada es del 37 al 20%. La reflexión de un calor gris -
15 verdoso.

Estas vidrieras han sido sometidas a pruebas de compor
tamiento mecánico (Norma ASA Z26-1-1966; resistencia a -
la abrasión de muelas CS10P; carga 250g; sobre equipo TA
BER). Según el espesor de la capa metálica, el número de
20 ciclos TABER, para el 75% de deterioro de esta capa, va
ria de 1000 a 3500 ciclos.

Ejemplo 2 - Se repiten en las mismas condiciones los
ensayos del ejemplo 1, pero con una solu
25 ción en el heptano de B-dicetonato de hierro de 8 átomos

1 de carbono (concentración: 2% en peso de metal).

5 Se obtienen vidrieras semi-reflectantes teniendo una transmisión luminosa comprendida entre el 45 y 62%, según el espesor de la capa. El tinte en transmisión es pardo anaranjado. La reflexión luminosa varía entre 52 y 35%. La reflexión tiene un tinte metálico más o menos dorado.

10 Repitiendo los ensayos de resistencia mecánica del ejemplo 1, el número de ciclos TABER, para un deterioro del 75%, varía entre 900 y 2000 ciclos, según el espesor de la capa.

15 Ejemplo 3 - Con ayuda del equipo representado sobre la figura 1, se efectúa una impresión de dibujos sobre una hoja de vidrio, utilizando una solución en el heptano de B-dicetonato de cobalto de 8 átomos de carbono (concentración: 6% en peso de cobalto).

20 Se utiliza, para realizar la impresión, un cliché en caucho de 3 mm. de espesor y de una duración Shore de 75.

Después de la impresión, la vidriera es secada durante 30 minutos, hasta 120°C. La curva de subida de temperatura está representada sobre la figura 2. La vidriera es a continuación cocida a 620°C en un horno de temple plano.

25 Se obtiene un dibujo de excelente calidad, perfectamente homogéneo, de una densidad de tinte un poco débil

(pardo en transmisión, gris verdoso en reflexión).

Ejemplo 4 - Se repite el ensayo del ejemplo 3 con una solución en el heptano de B-dicetonato de hierro de 8 átomos de carbono (6% en peso de metal).

Las condiciones del ensayo son idénticas a las del ejemplo 3, con excepción de la temperatura de cocción, - que es de 590°C.

Se obtiene igualmente, en este caso, un depósito de excelente calidad, de muy bonito tinte dorado en transmisión y amarillo dorado en reflexión.

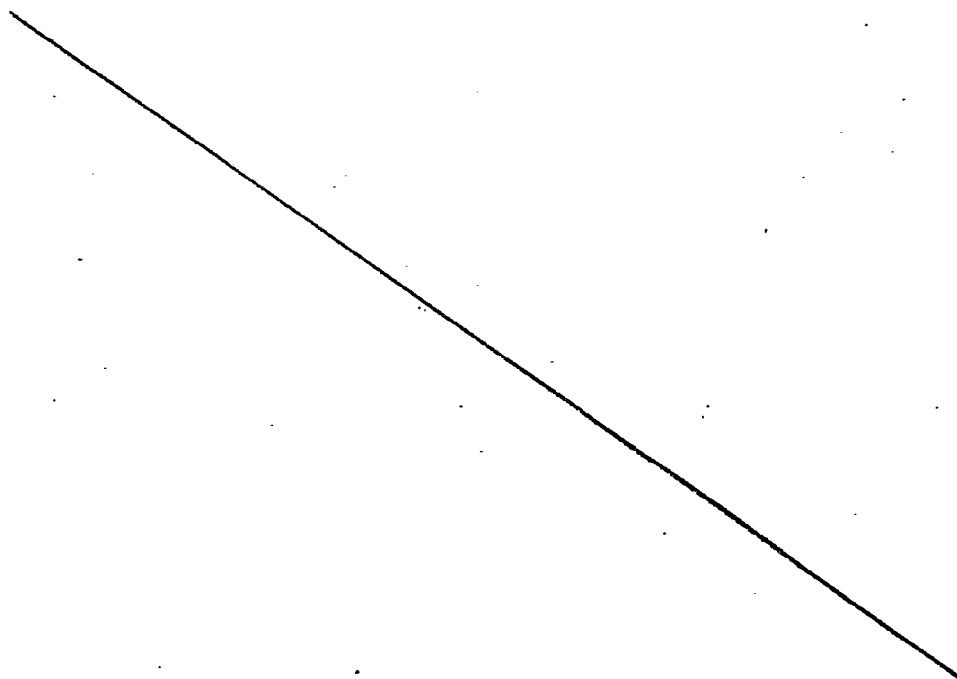
NOTA :

En resumen, la presente Patente de Invención, se contrae a las siguientes reivindicaciones:

15

20

25



REIVINDICACIONES


1
5
10
15
20
25

1ª) "Procedimiento de revestimiento de una vidriera, --
con una capa de óxido metálico", caracterizado --
porque se reviste a un soporte en frio, con una solución
de al menos una sal metálica, de preferencia órgano-metá
lica, pirolizable, y porque se calienta en seguida el so
porte revestido de la solución de sal metálica compren
diendo, en esta fase inicial, una lenta subida de tempe
ratura, del orden de 1 a 10 grados centigrados por minu
to para llegar a una temperatura suficiente para provo
car la pirólisis de dicha sal.

2ª) "Procedimiento de revestimiento de una vidriera, --
con una capa de óxido metálico", según la reivin
dicación 1ª, caracterizado porque el calentamiento del
soporte revestido de la solución de sal metálica se efec
túa en dos fases: primeramente un secado, con un lenta --
subida de temperatura, del orden de 1 a 10 grados centi
grados por minuto, hasta una temperatura ligeramente su
perior al punto de ebullición del disolvente de dicha so
lución, después una cocción a una temperatura suficiente
para provocar la pirólisis de las sales metálicas.

3ª) "Procedimiento de revestimiento de una vidriera, --
con una capa de óxido metálico", según una de las
reivindicaciones 1ª a 2ª, caracterizado porque la canti
dad de solución depositada por metro cuadrado de sopor-

26

- 1 te es del orden de 30 a 150 milímetros.
- 4a) "Procedimiento de revestimiento de una vidriera, -
con una capa de óxido metálico", y según una de
las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque di-
5 cho soporte está constituido por un vidrio colocado de
vitrocerámica o de chapa.
- 5a) "Procedimiento de revestimiento de una vidriera, -
con una capa de óxido metálico", y según una de -
las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque dicho
10 soporte está constituido por vidrio flotado y porque el
depósito de la solución de sal metálica es, de preferen
cia, efectuado sobre la cara del vidrio que no ha esta
do en contacto con el baño metálico.
- 6a) "Procedimiento de revestimiento de una vidriera, -
15 con una capa de óxido metálico", según una de las
reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la sal me
tálica de la solución es una B-dicetonato comprendiendo
de 6 a 10 átomos de carbono y, de preferencia, de 8 a
10 átomos de carbono.
- 20 7a) "Procedimiento de revestimiento de una vidriera, -
con una capa de óxido metálico", según una de las
reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la sal me
tálica utilizada conduce, por pirólisis a un óxido metá
lico utilizado en la técnica de la vidrieras semi-reflec
25 tantes.
- 

- 1 8a) "Procedimiento de revestimiento de una vidriera, -
con una capa de óxido metálico", según una de las
reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el reves
timiento del soporte con la solución de sal metálica -
5 se efectúa con ayuda de un tampón o de un rodillo de
caucho, de materia plástica o similar, cuya superficie
lleva motivos decorativos a reproducir.
- 10 9a) "Procedimiento de revestimiento de una vidriera, -
con una capa de óxido metálico", según una de las
reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque se revis
te el soporte de una capa continua de la solución de -
sal metálica, y porque, previamente al calentamiento,
se elimina localmente del soporte una parte de esta so
lución, con ayuda de un tampón, o de un rodillo de caucho
15 de materia plástica o similar, cuya superficie lleva los
motivos a reproducir.
- 20 10a) "Procedimiento de revestimiento de una vidriera, -
con una capa de óxido metálico", según queda des-
crito y reivindicado en la precedente memoria y nota -
reivindicatoria, que consta de catorce páginas mecano-
grafiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 17 JUN. 1977

Francisco Javier Plaza
P. P.

25



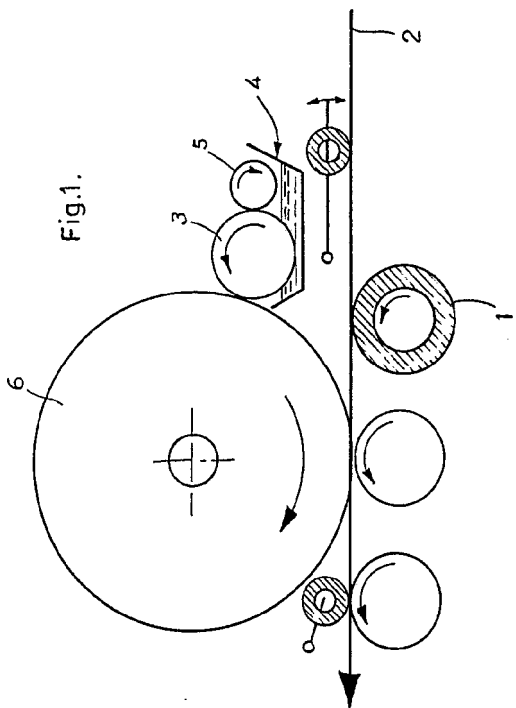


Fig. 1.

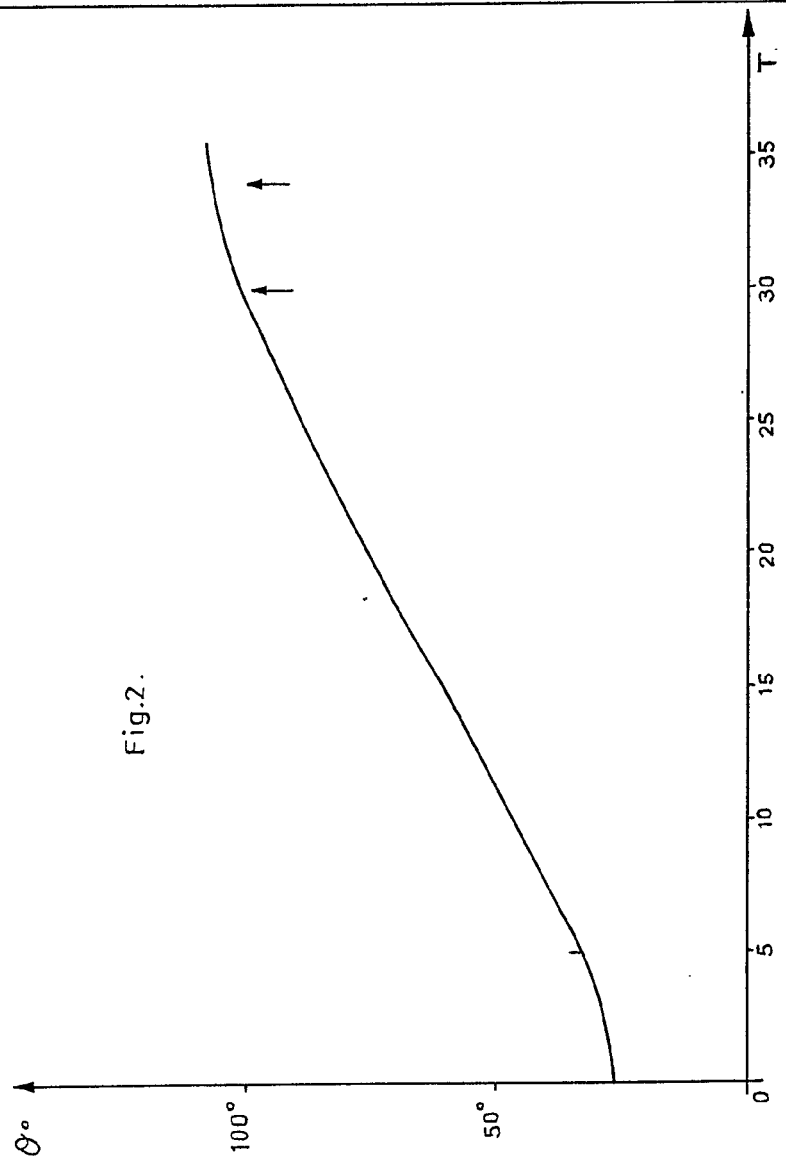


Fig. 2.

Escola variable

17 JUN. 1977
Francisco Javier Plaza
P.P.

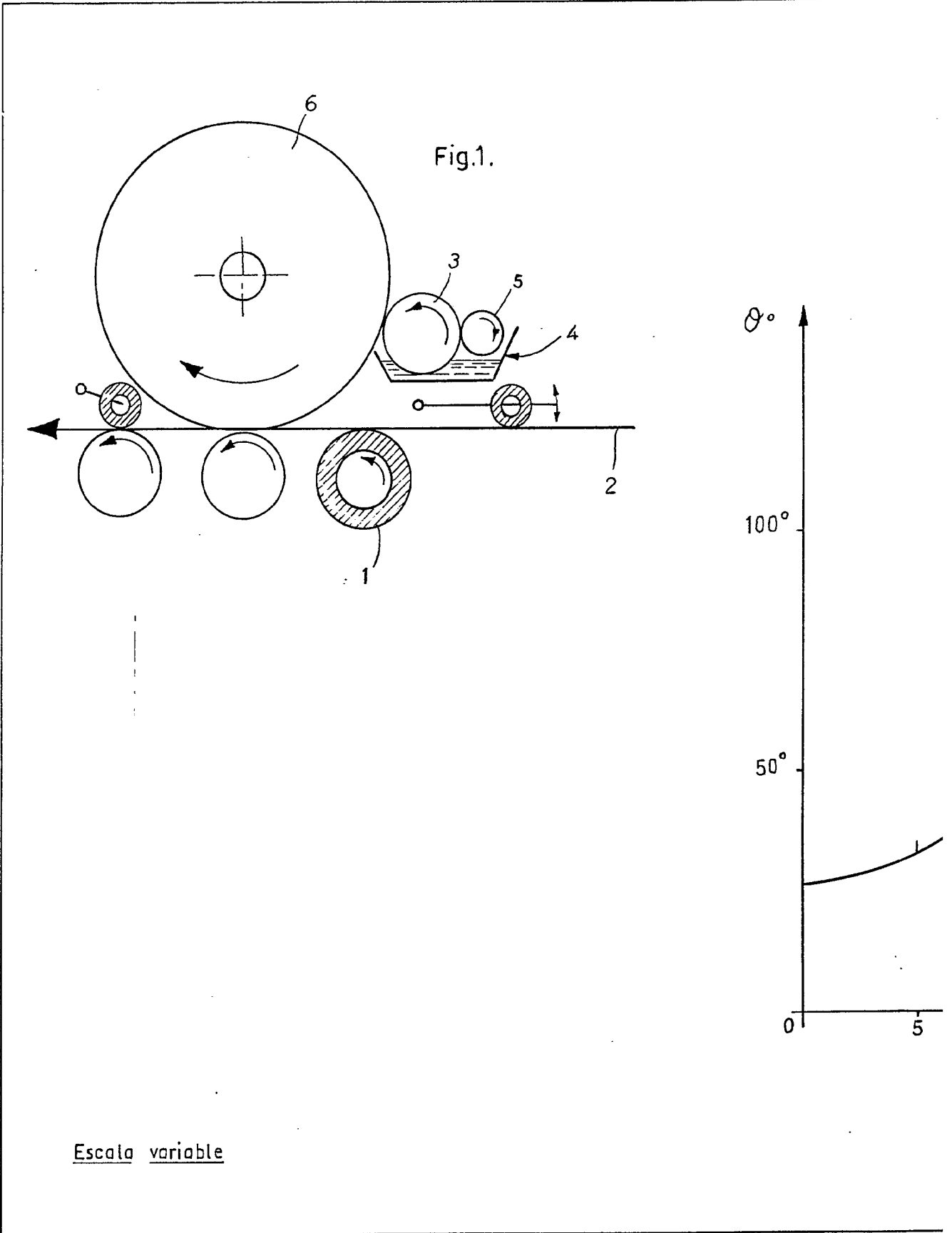
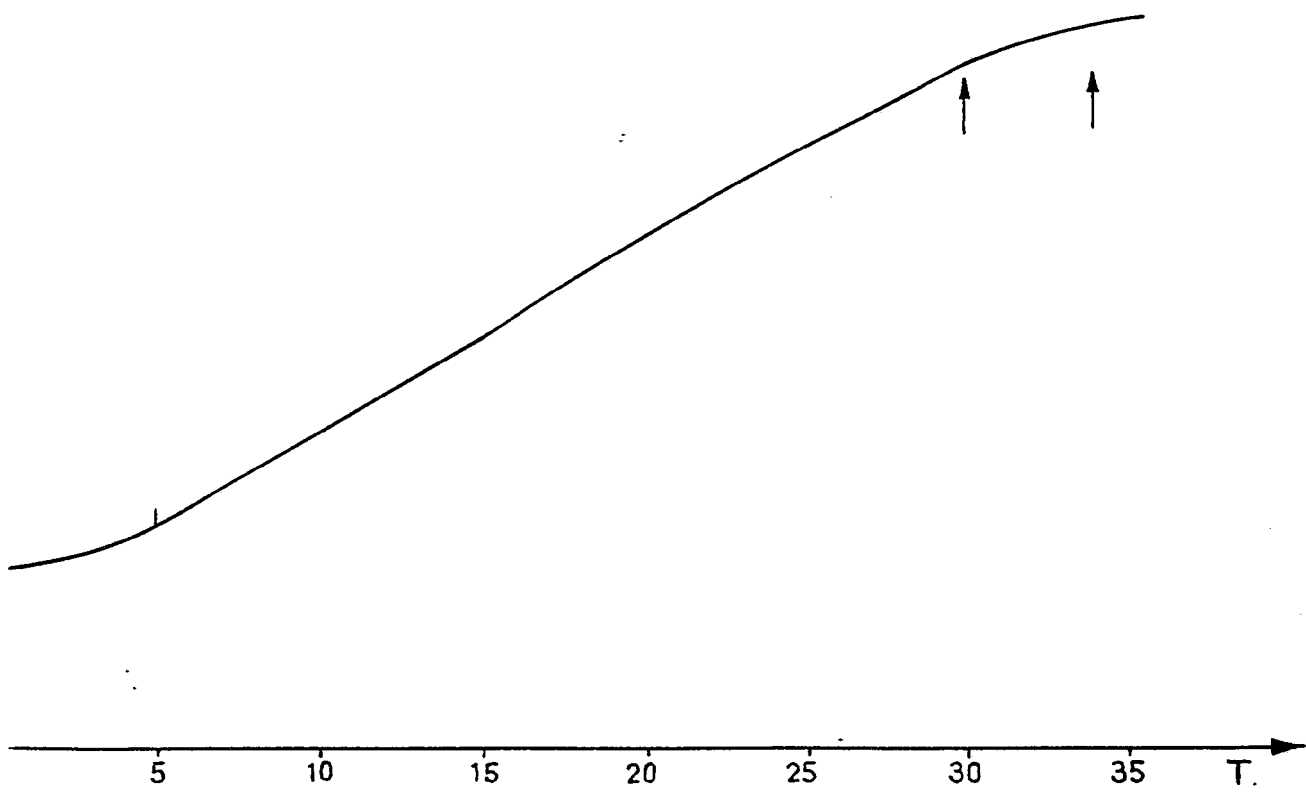


Fig.2.



17 JUN. 1977
Francisco Javier Plaza
P. P.