

20 ENE. 1979

ES

11	NUMERO
21	472.581
22	FECHA DE PRESENTACION
	16.8.78

AI



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

ESPAÑA

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	42	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			CO3B		

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA FORMAR UN ARTICULO DE VIDRIO"	

71	SOLICITANTE (S)
OWENS-ILLINOIS, INC.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
Post Office Box 1035, Toledo, Ohio 43666, Estados Unidos de América	

72	INVENTOR (ES)
Edward James Stengle, Jr.	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 69.714)	

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la técnica de la fabricación de vidrio, y más particularmente se refiere a una mejora de la técnica de fabricación de vidrio en la que se emplean moldes de hierro calientes o de metal calientes.

Los artículos de vidrio se fabrican en la industria del vidrio por una de dos técnicas no similares. Es decir, la formación puede efectuarse por utilización de una tecnología de moldes de pasta o puede hacerse por el método no similar de emplear tecnología de moldes de hierro caliente o de metal caliente, denominándose en adelante esta última tecnología de moldes de metal caliente. Con respecto a esta distinción entre tecnología de molde en pasta y tecnología de molde de metal caliente, y también para ver una descripción de las técnicas para formar artículos de vidrio, puede hacerse referencia al Glass Engineering Handbook; por E. B. Shand, McGraw Hill Book Company, 1958, y al Handbook of Glass Manufacture, Volumen 1, Ogden Publishing Company, 1953. La tecnología del molde de pasta implica una diferencial de velocidad rotacional entre el molde de pasta y el vidrio, es decir hay una rotación relativa del molde de pasta y el vidrio, moviéndose el molde de pasta en estado húmedo por uso de agua. La propia pasta es generalmente alguna forma de carbono adherente que es poroso, y por ello capaz de absorber agua. Generalmente se indica que, con respecto a la operación del molde de pasta, el vidrio se forma contra una capa límite de vapor de agua que actúa como amortiguador. Una de las características de la piecería de vidrio producida usando la

tecnología del molde de pasta es que, por la rotación relativa del molde de pasta y el vidrio, los artículos finales de vidrio no tienen ninguna línea de unión del molde. La patente de los EE.UU. nº 2.573.337 describe el uso de un organopolisiloxano curado para uso en un molde de pasta cuando se forman, por ejemplo ampollas de vidrio en una máquina de ampollas o de cintas.

En la técnica no análoga de formar piezas de vidrio usando moldes metálicos calientes, primero se transforma un vidrio fundido conformable en un parisón, o preforma pieza bruta, poniéndolo en contacto con una superficie que define una cavidad y que se pone en contacto con el vidrio, o que da forma al vidrio, de un molde de parisón o de preforma, y este parisón, o preforma, se transforma después en el artículo final en un molde soplado por contacto con una superficie del mismo que define una cavidad y que da forma al vidrio, o que se pone en contacto con el vidrio. La formación del parisón, o preforma, y la formación del artículo final a partir del parisón o preforma se efectúa sin rotación relativa del vidrio y los moldes respectivos. Son típicas de los aparatos que dan forma al vidrio, que trabajan con moldes metálicos calientes, las máquinas formadoras de vidrio I.S. convencionales, que pueden trabajar, o bien en un tipo de operación de soplado y soplado, o en un tipo de operación de prensado y soplado, y la máquina formadora de vidrio Owens. Por cuanto el uso de una formación en molde metálico caliente no emplea un amortiguador de vapor de agua, generalmente se considera que en tales técnicas de formación el vidrio está en contacto con la superficie que define una cavidad del

molde y que da forma al vidrio. Los expertos en la técnica conocen la importancia de las características, por ej. las características de la superficie que define la cavidad de un molde de metal caliente en el adecuado funcionamiento del proceso de formación. La superficie interior, es decir la superficie que define una cavidad, y que se pone en contacto con el vidrio o que da forma al vidrio, tiene que poseer características, incluyendo la adecuada transmisión de calor y el desmoldeo adecuado del vidrio, de modo que se eviten defectos indeseables de calidad. Los moldes metálicos calientes tienen además que funcionar lo bastante calientes para evitar un brusco enfriamiento del vidrio, lo que podría causar la formación de grietas superficiales. En contraposición, se advertirá que los moldes metálicos calientes no deben trabajar demasiado calientes, por que el vidrio tenderá a adherirse a la superficie que define la cavidad del molde y producir un artículo final que tiene un defecto de calidad característico de esta adhesión. Para intentar ayudar a la operación global de formar vidrio usando moldes metálicos calientes, es práctica industrial el manchar, o frotar, estos moldes, para ayudar al desmoldeo del vidrio, con materiales tales como aceite, grafito, grasas azufre, caucho, restos de zapatos usados, y similares. Este tipo de revestimiento, o manchado, tiene deficiencias y limitaciones fácilmente apreciables. Por ejemplo, este tipo de recubrimiento o manchado se hace generalmente basado en la valoración subjetiva de los diversos operarios de la máquina de formar vidrio, y por lo tanto, no es de confianza. Otra deficiencia de esta técnica es que, típicamente, estos materiales van incluidos en ve-

hículos orgánicos volátiles, vehículos que, por contacto con el molde metálico caliente, se vaporizan rápidamente y contaminan con sustancias polucionantes toda la zona de conformación.

5                   La patente Checoslovaca nº 128.236, titulada "Lubricantes para moldes para vidrio", y su correspondiente resumen que aparece en Chemical Abstracts, Volumen 70, 1969, pag. 195, Abstract nº 108868Y, describe un lubricante para moldes para vidrio formado a partir de un organopolisiloxano y grafito coloidal. Véase también Chemical Abstracts volumen 60, Abstract nº 763D, titulado "Recubrimientos que impiden la adhesión del vidrio fundido a un molde", que describe grafito coloidal y una silicona. El grafito coloidal es una suspensión permanente de grafito natural o sintético finamente molido, dispersado en un vehículo líquido, y usualmente se comercializa en forma de un concentrado en dispersión o en suspensión de alrededor de 10 a 20% en peso de grafito. El tamaño de partícula de este grafito coloidal es del orden de 1 micra y menos, y por tanto se advertirá que éste es un material extremadamente fino, de alta superficie específica. Como se verá en los ejemplos que siguen, el uso de grafito coloidal no es satisfactorio, ya que los grados de desgaste (abrasión) obtenidos usando tal material no son compatibles con las necesidades de la industria del vidrio, empleando tecnología de molde metálico caliente, para lograr una operación de formación del vidrio de alta velocidad, alta calidad y bajo coste. Con respecto a una descripción del grafito coloidal, puede hacerse referencia a la Enciclopedia Kirk-Othmer de Tecnología Química, Volumen 4,

10

15

20

25

30

1964, página 325.

En la patente de los EE.UU. nº 3.347.650 se resaltan algunas de las deficiencias de frotar los moldes. Esta patente aporta un lubricante sólido en película sobre un molde, que por ejemplo está formado por monóxido de plomo en polvo en mezcla con grafito. La indeseabilidad de tal solución por la toxicidad del plomo, será evidente para los expertos en la técnica.

La OS Alemana 2.303.861 se refiere a un lubricante pulverizable para moldes de recipientes de vidrio, que se pulveriza después de cada ciclo de moldeo. El lubricante pulverizable implica el uso de grafito en un polímero orgánico sólido finamente dividido, con una proporción de grafito a polímero orgánico de alrededor de 1:0,1 a 1:15. La DE-OS 2.303.861 no cita en ningún lugar, sin embargo, la formación de un lubricante en película permanente o sólida sobre el molde como una superficie del mismo que define una cavidad, que se pone en contacto con el vidrio o que da forma al vidrio, ya que describe la pulverización después de cada ciclo de moldeo.

Se advertirá por lo antedicho que en la técnica de dar forma al vidrio empleando tecnología de molde metálico caliente, en la que en las operaciones de conformación no hay ninguna rotación relativa del vidrio y el molde, existe la necesidad de proporcionar un agente desmoldeante o lubricante del vidrio sobre la superficie que define la cavidad del molde, que no presenta problemas de toxicidad, y que de como resultado altas eficacias de producción, con formación de piezas de alta calidad a bajo coste, y que además no precisa de la emisión al medio am-

biente adyacente de las cantidades importantes de contaminantes que se emiten actualmente por frotamiento con las sustancias manchantes que se emplean generalmente en la industria.

5                    Según esta invención, se proporciona una mejora en los métodos de formación de artículos de vidrio en los que el vidrio se forma por medio de un molde metálico caliente, en la que la superficie que define la cavidad de un molde formador está provista de una capa de un lubricante en película sólida que define una cavidad y que se pone en contacto con el vidrio, o un desmoldeante del vidrio en forma de película sólida. Esta capa satisface las necesidades de la técnica, ya que tiene las características de operación necesarias para dar una mayor eficacia en la formación del vidrio con mayor calidad y menores costes, y que minimiza grandemente, si no elimina, la contaminación ambiental en las áreas de formación, contaminación que anteriormente resultaba de la necesidad de recubrir por frotamiento.

15                    Así pues, se proporciona una mejora en procedimientos para formar artículos de vidrio del tipo en el que un vidrio caliente que puede conformarse se transforma en una preforma, o parisón, por contacto con una superficie que define una cavidad formadora del vidrio de un molde de preforma metálico caliente, o molde del parisón, y la preforma se convierte después en el artículo de vidrio final, tal como por ejemplo un recipiente de vidrio, por contacto con una superficie que define una cavidad formadora del vidrio de un molde de soplado; la mejora reside esencialmente en emplear, como superficie que define una

cavidad, que da forma al vidrio o que se pone en contacto con el vidrio, del molde metálico caliente de preforma, una capa o película de un lubricante sólido, o agente de desmoldeo del vidrio, capa que es esencialmente grafito no coloidal dispersado en un aglutinante de organopolisiloxa  
5 no termoestable y curado, estando presente el grafito en una cantidad suficiente para dar a la capa una cualidad de desmoldeante del vidrio. Es decir, en lugar de formar el parisón, o preforma, en un molde del parisón o prefor-  
10 ma por contacto con la superficie metálica que define la cavidad de ese molde, esta superficie que define la cavidad está provista ahora de una capa lubricante en película sólida. Esta capa se forma aplicando una dispersión del grafito no coloidal en una disolución en un disolven-  
15 te orgánico de un organopolisiloxano soluble en disolventes, además curable, termoestabilizable, sobre la superficie de metal, que define la cavidad, del molde, para dar una capa que define la cavidad, cuya superficie descubierta se empleará para el contacto con el vidrio en la opera-  
20 ción de dar forma al vidrio. El grafito no coloidal que aquí se considera tiene una distribución de tamaños en tanto por ciento en peso en la que sustancialmente todas, por ejemplo el 95% en peso, las partículas son de más de 1 micra, en contraste con el grafito coloidal, en el que sustancialmente todas las partículas, o al menos una cantidad  
25 mayoritaria, tal como por ejemplo 50-70% en peso aproximadamente de las partículas son de menos de 1 micra.

En otra realización de esta invención, además de tener el molde de preforma la capa sólida indicada anteriormente, también el molde de soplado está provisto de  
30

una capa lubricante en forma de película sólida del modo indicado anteriormente, siendo el tamaño del grafito en la capa sobre el molde de soplado no mayor que el tamaño del grafito empleado para formar la capa del molde de la pre-  
5 forma, y preferiblemente, para dar una superficie extremadamente lisa al artículo de vidrio, el tamaño del grafito será menor que el empleado para formar la capa sobre el molde de preforma.

Como se indica de modo general anteriormente,  
10 la capa de lubricante para el vidrio en película sólida se forma sobre el molde de preforma, o el molde de soplado, aplicando sobre la superficie metálica normal que define una cavidad y que se pone en contacto con el vidrio, de un molde de preforma, o molde de soplado, convencional,  
15 una dispersión del grafito en una disolución en un disolvente orgánico de un organopolisiloxano termoestabilizable, y además curable. Se emplearán ventajosamente técnicas convencionales para preparar la superficie de metal que define la cavidad del molde de soplado o molde de pre-  
20 ma para recibir la dispersión. Es decir, en la realización preferida la superficie del molde se preparará usando técnicas convencionales de chorreado con arena e imprimación. En la operación de imprimación pueden emplearse im-  
25 primadores convencionales, tales como por ejemplo los fosfatos, siendo imprimadores convencionales particularmente adecuados los compuestos de amino-organosilicio. Son ejemplos de imprimadores satisfactorios los descritos, por ejemplo, en la patente de los EE.UU. nº 3.088.847, así como en la Memoria descriptiva de la patente Británica nº  
30 952.992. Son imprimadores particularmente adecuados los

compuestos de amino-organosilicio ilustrados en la Patente Británica nº 952.992 en la Tabla I, como por ejemplo el material de aminosilicio denominado D, así como las combinaciones de estos compuestos de amino-organosilicio con los compuestos epoxídicos en ella indicados. La aplicación de la dispersión de grafito en la disolución en un disolvente orgánico del organopolisiloxano además curable y termoestabilizable y endurecible, puede hacerse igualmente usando técnicas convencionales, tales como el recubrimiento por fluencia y el recubrimiento por pulverización. De paso, hay que hacer constar que cuando se hace aquí referencia al tamaño de partícula del grafito, el tamaño que se cita es del grafito añadido a la disolución de organopolisiloxano para formar la dispersión. Después de aplicar la dispersión a la superficie metálica que define la cavidad del molde de soplado, y después de la evaporación del disolvente, se efectúa el curado final del organopolisiloxano de modo que se forme la capa de lubricante en película sólida de grafito dispersado, o unido, en el aglutinante de organopolisiloxano termoestable, curado y endurecido, y que tiene una superficie que se pone en contacto con el vidrio y que define una cavidad. En general, el espesor de la capa del lubricante en película sólido una vez formada sobre el molde de preforma, capa que tiene la configuración y el contorno general de la superficie previa de metal que define la cavidad, será equilibrada, de modo que no sea demasiado gruesa para causar el descascarillamiento de la película durante su uso y la formación del artículo de vidrio, y que no sea tan delgada que la película pueda dar un fallo prematuro por rotura de la película. En gene

ral, se encontrará que los espesores de la capa final del orden de alrededor de 0,051 a alrededor de 0,089 mm, y lo más deseablemente un espesor en el intervalo de alrededor de 0,051 a 0,076 mm, por ejemplo alrededor de 0,063 a 0,076 mm, da resultados excelentes para el molde de preforma o molde del parisón; con el molde de soplado el espesor deseado será de alrededor de 0,025 a 0,051 mm, preferiblemente de alrededor de 0,025 a alrededor de 0,037 mm. Para ver algunas de las consideraciones generales implicadas en la formación y aplicación de lubricantes sólidos, puede verse la referencia de Solid Lubricants, por M. E. Campbell, J. B. Loser y E. Sneegas, NASA, Washington, D.C. mayo 1966, págs. 7-17.

Los organopolisiloxanos empleados son organopolisiloxanos solubles en disolventes, además curables, endurecibles, termoestabilizables. Estos materiales son bien conocidos en la técnica, y son productos de hidrólisis y condensación de silanos hidrolizables. Es decir, son productos de hidrólisis y condensación de silanos que tienen grupos hidrolizables sobre ellos, como por ejemplo grupos halogenuro, típicamente el grupo cloruro, o grupos alcóxido, en los que la parte de alcohol del alcóxido tiene de 1 a alrededor de 5 átomos de carbono. Los organopolisiloxanos termoestabilizables, solubles en disolventes, además curables preferidos serán organopolisiloxanos en los que los grupos orgánicos son grupos alcohol inferior, por ejemplo grupos alcohol de  $C_1$  a  $C_3$ , o grupos fenilo. Estos materiales pueden prepararse por hidrólisis y condensación del respectivo silano hidrolizable sólo, o pueden ser productos de hidrólisis y condensación de mez-

clases de los silanos hidrolizables, o los organopolisiloxanos pueden ser simplemente mezclas de 2 ó más organopolisiloxanos además curables y termoestabilizables. Los organopolisiloxanos preferidos son los metilfenilsiloxanos termoestabilizables, endurecibles y además curables. Como es sabido en la técnica, estos tipos de organopolisiloxanos además curables, termoestabilizables, pueden describirse haciendo referencia a su proporción R:Si, donde R indica los moles de radicales orgánicos unidos directamente a los átomos de silicio. Tal como se considera en la práctica preferida de esta invención, los organopolisiloxanos tendrán una proporción R:Si de 1:1 o más, hasta menos de alrededor de 2:1. A proporciones superiores a 2:1, los organopolisiloxanos son típicamente aceites y no son los organopolisiloxanos además curables, termoestabilizables que se emplean ventajosamente aquí. Se obtendrán resultados muy deseables usando organopolisiloxanos además curables, termoestabilizables que tienen una proporción de R:Si de alrededor de 1:1 o más, y hasta 1,6:1, obteniéndose resultados especialmente finos con una proporción R:Si de entre alrededor de 1,2:1 y alrededor de 1,6:1. Como se ha indicado anteriormente en la realización preferida, el organopolisiloxano además curable, termoestabilizable es un metilfenilsiloxano. Así pues, en la práctica preferida, como se deduce fácilmente de las proporciones R:Si dadas anteriormente, estos siloxanos pueden prepararse hidrolizando los silanos hidrolizables apropiados para obtener la proporción R:Si deseada. Por ejemplo, estos materiales pueden obtenerse por hidrólisis y condensación de una mezcla de monómeros condensable e hidrolizable de metiltriclorosilano, fenil

triclorsilano y dimetildiclorosilano. Alternativamente, pueden prepararse por hidrólisis y condensación de metiltrietoxisilano, feniltrietoxisilano y dimetildietoxisilano. Naturalmente, como se ha dicho antes, pueden emplearse otros alcoxisilanos y otros halosilanos, así como mezclas de los mismos. Además, como se ha dicho anteriormente, la proporción R:Si puede ser 1:1, lo que indica que el organopolisiloxano puede ser un alcohol inferior-polisiloxano, como por ejemplo metilpolisiloxano, fabricado por ejemplo a partir de metiltriclorosilano y metiltrialcoxisilanos, tales como por ejemplo metiltrietoxisilano, o el organopolisiloxano puede ser un fenil-organopolisiloxano tal como el fabricado, por ejemplo, a partir de un feniltriclorosilano o un feniltrialcoxisilano, como por ejemplo feniltrietoxisilano, o mezclas de ellos.

El disolvente orgánico para el organopolisiloxano además curable, termoestabilizable y endurecible, que se usa para formar su disolución en un disolvente orgánico, y en la que se dispersa después el grafito tal como aquí se considera, será seleccionado de modo usual por los expertos en la técnica. Ejemplos de disolventes incluyen el alcohol etílico, alcohol propílico, benceno, éteres, cetonas, por ejemplo acetona, sus mezclas, mezclas por ejemplo de alcoholes minerales, acetato de isobutilo y éter monometílico de etilenglicol, y disolventes aromáticos, como por ejemplo xileno y tolueno. Se obtienen resultados particularmente buenos usando, por ejemplo, xileno. La concentración del organopolisiloxano además curable, termoestabilizable en la disolución de disolvente orgánico también se seleccionará de modo usual por los expertos en

la técnica, pero se obtiene una operación bastante conveniente empleando, por ejemplo, una disolución en un disolvente orgánico de alrededor de 10 a alrededor de 35% en peso de sólidos de organopolisiloxano, obteniéndose una operación muy conveniente con una disolución del orden de alrededor de 25 a 35% en peso de organopolisiloxanos. Un sistema especialmente preferido es, por ejemplo, de alrededor de 30% en peso de organopolisiloxano en xileno.

Se combina íntimamente grafito no coloidal en partículas, seco, con la disolución en disolvente, para formar una dispersión del grafito en ella. Ventajosamente, la proporción en peso de grafito a sólidos de organopolisiloxano al formar la dispersión será del orden de alrededor de 0,8:1 a alrededor de 2:1, y preferiblemente alrededor de 1:1 a alrededor de 2:1, lográndose resultados excelentes usando una proporción de alrededor de 1:1 a alrededor de 1,75:1, y siendo superior una proporción de 1,5:1. Con respecto al tamaño del grafito, véase la gráfica adjunta, que es una representación gráfica convencional semilogarítmica para varios grafitos del tanto por ciento en peso (eje de ordenadas) de partículas que son más gruesas que el diámetro de partícula indicado (eje de abcisas) en micras. Por conveniencia, la gráfica incluye, en forma de líneas de trazos, las líneas de 90% más gruesas y 10% más gruesas del eje de ordenadas que se extienden respectivamente de las curvas B a F. Las curvas se basan en el análisis por Contador Coulter, y, cuando se hace referencia aquí al tamaño, ello significa un análisis de tamaños (granulométricos) por contador Coulter. El grafito, que sorprendentemente y del modo más ventajoso se emplea para formar la

superficie que se pone en contacto con el vidrio, y que define la cavidad, de la capa o recubrimiento lubricante en película sólida sobre el molde de preforma, será grafito que tiene una curva de distribución de tamaños en la que la porción de curva entre el 90% más gruesas y el 10% más gruesas cae en el área definida aproximadamente por (1) la curva B, (2) la curva F, y (3) las líneas de 90% y (4) de 10% más gruesas del eje de ordenadas, y preferiblemente en el área definida aproximadamente por: (1) curva C, (2) curva E, y (3) las líneas de (3) 90% y (4) 10% más gruesas del eje de ordenadas. Se obtienen resultados muy notables usando grafito que tiene una curva de distribución de tamaños en el área aproximadamente definida por la curva B y la curva F, y preferiblemente dentro del área definida aproximadamente por la curva C y la curva E, prefiriéndose especialmente un grafito que tiene una distribución de tamaños del orden de la curva D. Lo que antecede describe de modo general el grafito a emplear sobre la capa lubricante en película sólida sobre el molde de preforma. En la realización en la que el molde de soplado está de modo similar provisto de una capa del lubricante sólido en película de grafito dispersado en el organopolisiloxano termoestable y curado, el grafito empleado para formar la capa en el molde de soplado será de un tamaño no mayor que el empleado para formar la capa sobre el molde de preforma, y, preferiblemente, será de tamaño menor; si, por ejemplo, el grafito empleado para el molde de soplado es de un tamaño mayor que aproximadamente el de la curva D, será deseable suavizar la superficie de la capa lubricante en película sólida frotándola con papel de lija antes de su uso.

La dispersión del grafito en la disolución en disolvente orgánico del organopolisiloxano además curable, termoestabilizable que se aplica sobre la superficie de metal que define la cavidad del molde de preforma, o del molde de soplado, puede comprender además otros materiales. Estos otros materiales incluyen, por ejemplo, materiales que aumentan la velocidad de curado del organopolisiloxano, en cuyo caso los activadores de curado estarán presentes en una cantidad suficiente para activar tal curado. Típicamente, los activadores de curado estarán presentes en una cantidad de menos de alrededor del 15% en peso basado en los sólidos de organopolisiloxano. Los activadores de curado que se emplean se seleccionan del modo usual por los expertos en la técnica, y son materiales que se emplean convencionalmente para curar organopolisiloxanos además curables. Son activadores de curado particularmente adecuados, conocidos per se para curar organopolisiloxanos, la resina de condensación parcial de melamina y formaldehído, expresión que comprende en su definición las resinas de condensación parcial de melamina-formaldehído alcoholadas. Estas resinas de melamina-formaldehído alcoholadas son tipos de melamina-formaldehído en los que la alcoholación se efectúa con alcoholes de alcohol inferior, o sus mezclas, como por ejemplo los alcoholes de alcohol de  $C_1$  a  $C_5$ . Uno de tales materiales adecuados es el suministrado por la Koppers Chemical Company como Kopez-70-10 que es resina butilada de condensación parcial de melamina y formaldehído. Cuando se usan, por ejemplo, las resinas de condensación parcial de melamina y formaldehído para activar el curado del organopolisiloxano, se obtendrán re-

sultados muy satisfactorios usando entre alrededor de 0,5%  
ó 1% en peso y alrededor de 14 ó 15% en peso de la resina  
de condensación parcial de melamina y formaldehído, basa-  
do en el peso de sólidos de organopolisiloxano. Se obten-  
drán resultados excelentes, sin ningún efecto perjudicial  
en las velocidades de desgaste ni en la operación de pro-  
cedimiento de dar forma al vidrio, empleando, por ejemplo,  
alrededor de 13 a 14% en peso de la resina de condensación  
parcial de melamina y formaldehído, con respecto al peso  
de sólidos de organopolisiloxano. Otros activadores de  
curado particularmente adecuados incluyen los ácidos fos-  
fóricos, tales como los descritos en la patente de los  
EE.UU. nº 3.654.058, prefiriéndose especialmente el ácido  
fenilfosfónico, por ejemplo en una cantidad de alrededor  
de 5% en peso basado en organopolisiloxano. Además, la  
dispersión puede incluir coadyuvantes convencionales, co-  
mo por ejemplo tixotropos convencionales que se emplean pa-  
ra ajustar la reología de la dispersión y dar el flujo más  
adecuado al modo en que la dispersión se aplica sobre la  
superficie metálica del molde que define la cavidad. Tí-  
picamente, estos tixotropos están presentes en cantidades  
más bien pequeñas, como por ejemplo de menos de 2 ó 3 % en  
peso, basado en los sólidos de organopolisiloxano. Estos  
tixotropos son bien conocidos en la técnica, siendo un ma-  
terial adecuado el Thixin R, suministrado comercialmente  
por la Baker Castor Oil Company, que es un aceite de rici-  
no hidrogenado. Otros tixotropos adecuados que pueden em-  
plearse incluyen, por ejemplo, los obtenibles comercialmen-  
te en la Kalco Company con la denominación Soloid.

Una vez aplicada la dispersión de grafito en

la disolución de organopolisiloxano sobre la superficie que define la cavidad de un molde de soplado, o molde de preforma, convencional, se deja que se evapore el disolvente y después el organopolisiloxano se calienta durante un tiempo y a una temperatura suficientes para convertirlo en un organopolisiloxano duro, curado y termoestable. Esto da como resultado la formación de una capa o recubrimiento, que tiene una superficie que se pone en contacto con el vidrio y que define una cavidad, que actúa como el lubricante en película sólida de la invención, capa que incluye el grafito dispersado en el aglutinante de organopolisiloxano curado. Como se advertirá, naturalmente, si se emplea un activador de curado y/o un tixotropo, el aglutinante incluirá igualmente estos materiales. En general, como se verá aquí, el aglutinante constituirá del orden de al menos alrededor de 80% en peso, y típicamente al menos alrededor del 85% del peso del organopolisiloxano termoestable y curado.

Aunque la presente invención se ha descrito con suficiente detalle particular para permitir que los expertos en la técnica preparen y usen de modo rutinario la presente invención, se dan a continuación sin embargo varios ejemplos que ilustrarán mas la invención con respecto a moldes de preforma.

Por conveniencia, cuando en los ejemplos que siguen se hace referencia a la resina R-630, ésto se refiere a una disolución de resina de organopolisiloxano endurecible y termoestabilizable (60% en peso de sólidos de resina en xileno), en la que los grupos orgánicos son grupos metilo y fenilo, es decir un metilfenilsiloxano, y en la

que la proporción de estos grupos orgánicos, es decir la proporción de radicales metilo y fenilo por átomo de silicio (proporción R:Si) es de alrededor de 1:4, y en la que la proporción de radicales metilo a fenilo, en una base molar, es de alrededor de 3,3:1, basándose ambos datos en el análisis. Además, por conveniencia se citan varios grafitos en los ejemplos. El grafito denominado 007-S corresponde al análisis de tamaños ilustrado de modo general por la curva C, el grafito denominado A-98 corresponde en general al análisis de tamaños representado por la curva D, y el grafito denominado UC-38 corresponde al análisis de tamaños representado por la curva E. Estas curvas representan los promedios de al menos dos análisis distintos de tamaños por contador Coulter para cada grafito.

El contador Coulter específico empleado era un Modelo T fabricado y suministrado por Coulter Electronics Inc.; la técnica empleada era la técnica convencional en que se emplean múltiples aberturas de 400, 140, 50 y 30 micras y un electrolito de alrededor de 4 gramos de cloruro de litio en 100 ml de una disolución del cloruro de litio en metanol. Los grafitos 00t-S y A-98 se obtuvieron en el comercio de la Asbury Graphite Mills Inc.m, y el material nº 38 se obtuvo de la Unión Carbide Chemical Company. En general, estos grafitos pueden describirse como grafitos de horno eléctrico, o sintéticos, y se suministran en forma de material seco en partículas. De modo similar, y por conveniencia, en los ejemplos siguientes se hace referencia a un activador de curado, o catalizador, denominado Koprez 70-10. Esta resina se puede obtener en el comercio de la Koppers Chemical Company, y es una disolución en

un disolvente orgánico de una resina de condensación parcial butilada de melamina y formaldehído, estando los sólidos de resina en alrededor de un 80% en peso en alcohol n-butílico.

5                    En los ejemplos que siguen, los moldes de preforma se prepararon empleando una pulverización de movimiento vertical alternante. Es decir, los moldes abiertos se cerraron y su superficie que define la cavidad se pulverizó empleando una tobera de pulverización en movimiento vertical hacia arriba y abajo en 360°. Específicamente, se dispuso un carro que se movía neumáticamente en dirección vertical, y este carro transportaba un miembro tubular dispuesto verticalmente al que estaba unido, en su parte inferior, una tobera de pulverización de 360°; las porciones de la cavidad del molde se pulverizaron suministrando las dispersiones anhidras, como se describe en los ejemplos, a la tobera de pulverización a través del miembro tubular, pudiendo transpirar la pulverización mientras el carro se movía hacia arriba neumáticamente. Antes de la pulverización, las superficies del molde que definen las cavidades fueron primero chorreadas con arena de modo convencional, y después imprimadas con imprimadores convencionales. El material específico empleado es el suministrado en el comercio por Union Carbide corporation como material A.P. 132. Los moldes, después de curar el organopolisiloxano para dar sobre el molde una capa de grafito dispersado en un aglutinante de organopolisiloxano curado, que tiene una superficie que define una cavidad, que da forma al vidrio, o que se pone en contacto con el vidrio, se emplearon como moldes de preforma en una instalación pi

10

15

20

25

30

loto que tenía máquinas I.S. convencionales, para formar lo que se conoce en el comercio como frascos de vidrio GB-121. Las máquinas I. S. emplearon los moldes metálicos calientes preparados y se hicieron funcionar en una operación de soplado y soplado, aunque es evidente que un modo de operación de prensado y soplado es igualmente satisfactorio. Es decir, en la operación de formación una carga de vidrio caliente conformable se transformó en un parisón, o preforma, en un molde de parisón o preforma, sin ninguna rotación relativa de los mismos, y después el parisón, o preforma, se transformó en el frasco final en un molde de soplado, también sin ninguna rotación relativa del vidrio y el molde. En los ejemplos que siguen, no se aplicó la capa de lubricante en película sólida que aquí se considera a la sección anular del cuello y la porción del fondo, aunque es evidente que se puede hacer.

Finalmente, en los ejemplos que siguen se dan las velocidades de desgaste, así como la vida de servicio de los moldes. La velocidad de desgaste es el parámetro usado para valorar la calidad de la capa de lubricante en película sólida del molde de preforma. La velocidad de desgaste se expresa como pérdida de espesor del recubrimiento por unidad de tiempo, y se da en mm/hora. Así pues, cuanto mayor es el número, mayor es el grado de desgaste. Los moldes de preforma se recubren, y se mide el espesor del recubrimiento, o capa lubricante en película sólida, en seis puntos, tres por cada lado del molde con las cavidades abiertas. Los puntos usados están a 2,5 cm de la parte superior de la cavidad, a 2,54 cm de la parte inferior, y aproximadamente en el centro del molde de prefor-

ma. Se usan los mismos puntos cuando las medidas de espesor se repiten una vez que ha habido desgaste por uso en el molde metálico caliente para el proceso de dar forma al vidrio. El espesor del recubrimiento se mide usando un

5      medidor de espesores magnético de tipo 7000, fabricado por H. Tinsley and Company Ltd., Londres, Inglaterra. Los moldes se montan después en la máquina conformadora, en este caso una máquina I.S. de fabricación de frascos, y se hacen frascos hasta que ya no son de la calidad deseada, es

10     decir hasta que falla el recubrimiento del molde. El fallo del recubrimiento del molde es el momento en que queda al descubierto cualquier parte del metal no recubierto del molde. Típicamente, este hecho causa la adhesión del

15     vidrio a la superficie al descubierto de metal, creando un defecto en la superficie del vidrio. Se retira entonces el molde de preforma de la máquina y se hacen las medidas de espesor del recubrimiento en los mismos seis puntos. La disminución de espesor del recubrimiento en cada punto dividida por el tiempo que ha estado funcionando el molde

20     es la velocidad de desgaste en ese punto. El promedio de las seis velocidades de desgaste en diferentes puntos del molde de preforma es la velocidad de desgaste del material de recubrimiento, o capa lubricante en película sólida, para ese molde particular. La velocidad global de desgaste

25     para la capa particular de lubricante en película sólida, que se da, se calcula tomando el promedio de las velocidades de desgaste de cada molde individual que se recubrió con ese material y que se usó en la máquina de dar forma al vidrio. El número de moldes de preforma usados con un

30     material dado de recubrimiento fué siempre superior a dos,

y lo más típicamente cuatro.

La vida de servicio de un molde con la capa lubricante sólida en película depende, naturalmente, de la velocidad de desgaste y también del espesor de la capa.

5 Un factor adicional muy importante, con respecto a la vida de servicio, es el grado de uniformidad de la carga del vidrio conformable en el molde. Es decir, para obtener vi-

10 das de servicio extrapolables a partir de las velocidades de desgaste, es extremadamente importante que el vidrio conformable se reparta uniformemente en el molde, para evi-

15 tar cualquier localización de desgaste en una zona. Naturalmente, tal localización da una vida de servicio errónea, que no representa bien las características de la capa lu-

20 bricante en película sólida, ya que un área o zona pequeña puede indicar que se ha sobrepasado la vida de servicio, y si se hubiera obtenido una carga uniforme se hubiera ob-

tenido una vida de servicio significativamente mayor. Las vidas de servicio que se dan en los ejemplos son los inter-

valos de los moldes respectivos cuando la calidad del vidrio se hace indeseable.

#### EJEMPLO I

(A) Se preparó una dispersión combinando ínti-

25 mamente alrededor de 150 gramos de xileno, 150 gramos de la disolución de resina R-630, 135 gramos de grafito del nº 38 y 15 gramos de la disolución de resina butilada de melamina y formaldehído (Koprez 70-10). Después se mezcla-

30 ron íntimamente la dispersión de grafito en la disolución en disolvente orgánico del organopolisiloxano además cura-

ble y la resina de condensación parcial de melamina y for-

maldehído butilada, y se pulverizaron sobre la superficie de metal que define la cavidad de los moldes de preforma. Tras la evaporación del disolvente, el sistema se curó durante una hora a alrededor de 343°C, para efectuar el curado final de la resina de organopolisiloxano además curable, y dar a cada molde una capa de un lubricante en película sólida, en el que el grafito estaba dispersado en el aglutinante curado. Esta capa sólida, en lugar de la superficie metálica anterior, se transforma ahora en la superficie que define la cavidad y que da forma al vidrio del molde de preforma. Los moldes se emplearon después como moldes de preforma en una máquina I.S. y mostraron una velocidad de desgaste media de alrededor de 0,0029 y una vida de servicio de 11 a alrededor de 22,5 horas.

(B) Se repitió sustancialmente el procedimiento del Ejemplo I-A, pero se omitió la resina de melamina y formaldehído butilada, y el curado se hizo usando un ciclo de alrededor de una hora a unos 93°C, después una hora a 260°C, y dos horas a alrededor de 315°C. Los moldes de preforma, cuando se evaluaron en la máquina I.S., mostraron una velocidad de desgaste de alrededor de 0,003 y una vida de servicio de alrededor de 22 a alrededor de 33,5 horas.

(C) Se repitió el procedimiento A anterior, excepto en que la resina R-630 era un nuevo lote y tenía menor viscosidad. Cuando se hizo ésto, se obtuvo una velocidad de desgaste de alrededor de 0,0021, y la vida de servicio era de unas 26 a unas 29 horas.

EJEMPLO II

(D) Se repitió sustancialmente el procedimiento del Ejemplo I-B, excepto en que, en lugar de emplear el grafito del nº 38, se empleó grafito A-98, siendo sustancialmente la misma la proporción en peso de grafito a sólidos de organopolisiloxano, es decir una proporción en peso de alrededor de 1,5:1 y se usaron además alrededor de 0,8 gramos de THIXIN R, un tixotropo muy conocido, fabricado por Baker Castor Oil Company. Los moldes mostraron una velocidad de desgaste media de alrededor de 0,0021, y una vida de servicio en la instalación piloto de alrededor de 24 a unas 27,5 horas.

(E) Se repitió sustancialmente el procedimiento del Ejemplo I-A, excepto en que se empleó grafito A-98 en lugar de grafito del nº 38, en una proporción en peso de alrededor de 1,5:1 de grafito a organopolisiloxano, y la dispersión incluía 0,8 gramos de Thixin R. La velocidad de desgaste de estos moldes era de alrededor de 0,0018 y tenían una duración en la instalación piloto de 12 a 32 horas.

(F) Se repitió el procedimiento del Ejemplo II-E en una ocasión diferente, y los moldes mostraron una velocidad de desgaste de 0,0017 y una vida de servicio en instalación piloto de 22 a 27 horas.

(G) Se repitió en general el procedimiento del Ejemplo II-F, excepto en que la cantidad del material de melamina y formaldehído butilado se redujo en un factor de 10; es decir, se siguió el Ejemplo II-F, empleando el grafito A-98 en él indicado, pero la cantidad de la disolución de resina butilada de melamina y formaldehído se re

dujo a unos 1,5 gramos en lugar de 15 gramos. Estos moldes dieron una velocidad media de desgaste de 0,0027 y una vida de servicio en instalación piloto de 13 a unas 26,5 horas.

5

#### EJEMPLO III

(H) Se siguió el procedimiento del Ejemplo II-E, usando la misma proporción en peso de grafito a sólidos de organopolisiloxano, pero en lugar de emplear el grafito A-98 se empleó grafito 007-S. Estos moldes mostraron una velocidad media de desgaste de 0,00255 y una vida de servicio en instalación piloto de alrededor de 14,5 a alrededor de 19,75 horas.

10

15

#### EJEMPLO IV

Se repitió el procedimiento del Ejemplo II-E, que dió una velocidad de desgaste media de 0,0018, pero en lugar de emplear una proporción en peso de grafito a organopolisiloxano de 1,5:1, como en ese ejemplo, se varió la proporción en peso. Los experimentos en los que la proporción en peso eran de alrededor de 1:1 dieron una velocidad de desgaste de 0,0029 y una vida de servicio en instalación piloto de 15 a 22,5 horas. Los experimentos en los que la proporción en peso de grafito a sólidos de organopolisiloxano era de alrededor de 1,75:1 dieron una velocidad de desgaste de alrededor de 0,0027 y una vida de servicio de alrededor de 25,25 a alrededor de 30,5 horas. Esto indica la inesperada superioridad de emplear una proporción en peso de grafito a sólidos de organopolisiloxano de alrededor de 1,5:1.

20

25

30

15098

EJEMPLO V

(I) Se preparó un organopolisiloxano endurecible, termoestabilizable y además curable, en el que los grupos orgánicos eran grupos metilo y fenilo y la proporción de grupos metilo a fenilo era de alrededor de 3,6:1, y en el que la proporción molar de los radicales orgánicos, es decir radicales metilo y fenilo, a átomos de silicio (proporción R:Si) era de alrededor de 1,4, empleando una carga de unos 2,98 moles de dimetildietoxisilano, alrededor de 2,31 moles de metiltrietoxisilano, y alrededor de 2,27 moles de feniltrietoxisilano. A esta carga se le añadieron unos 19,7 moles de agua y después unas 20 partes por millón de HCl, basadas en la carga de silano total. Esta mezcla se calentó y se mantuvo a reflujo durante unas 4 horas. Antes de alcanzar el reflujo, el sistema de dos fases se transforma en una sólo fase. Una vez que esta disolución se concentró eliminando algo de subproducto de etanol y agua por destilación, se calentó además para precurar la resina sin gelificación. El procedimiento es el descrito de modo general en la patente de los EE.UU. nº 3.389.121. Después se añadió xileno para formar una disolución que tenía alrededor de 80% de sólidos de resina de organopolisiloxano. Con la adición de este xileno, y empleando después un colector Dean-Starke, el sistema se sometió a reflujo durante cuatro horas, extrayéndose agua a través del colector (condensador) Dean-Starke durante todo el período. La disolución de organopolisiloxano termoestabilizable y además curable se enfrió después a temperatura ambiente, y se diluyó después con más xileno para dar una disolución de alrededor de 60% en peso de sólidos de

organopolisiloxano. Después se siguió de modo general el procedimiento del Ejemplo II-E, usando la misma carga, pero usando esta disolución de resina de organopolisiloxano en lugar de la disolución de resina R-630, y sólo se añadieron unos 90 gramos de xileno adicional; es decir se emplearon 150 gramos de esta disolución de resina (que contiene alrededor de 60% de sólidos de organopolisiloxano además curable y alrededor de 40% de xileno) en lugar de los 150 gramos de R-630, y en lugar de 150 gramos de xileno adicional, sólo se emplearon unos 90 gramos. El material se pulverizó sobre los moldes y se curó. Los moldes de preforma mostraron una velocidad de desgaste de alrededor de 0,0023. La viscosidad de la dispersión que se pulverizó era del orden de unos 550 a 600 cps. La misma disolución de pulverización se diluyó después con más xileno hasta una viscosidad del orden de unos 250 a 270 cps. Los moldes se calentaron después para curar el organopolisiloxano. Estos moldes mostraron una velocidad de desgaste de alrededor de 0,0018. Las vidas de servicio obtenidas fueron de alrededor de 16 a alrededor de 31 horas y de alrededor de 19 a alrededor de 31,7 horas, respectivamente.

(J) Se repitió el procedimiento de II-E, pero se usó la disolución de organopolisiloxano al 60% producida en el Ejemplo V-I en lugar de la disolución de R-630, y la cantidad de la disolución de resina butilada de melamina y formaldehído se redujo de 15 gramos a unos 1,5 gramos. Los moldes de preforma con la capa curada de lubricante en película sólida que definía una cavidad y que daba forma al vidrio mostraron una velocidad de desgaste de alrededor de 0,0019 y una vida de servicio en instalación piloto de

alrededor de 12,5 a alrededor de 23,75 horas.

(K) En otra ocasión se empleó una disolución de organopolisiloxano al 60%, que se había preparado del modo descrito en V-I, usando la formulación del Ejemplo II-E (pero sustituyendo la disolución de R-630 por ésta). Se obtuvo una velocidad de desgaste de alrededor de 0,0015 con una vida de servicio en la instalación piloto de alrededor de 19 a alrededor de 46 horas.

10

#### EJEMPLO VI

Para investigar la operabilidad del grafito coloidal se hizo un experimento empleando ésta (grafito coloidal nº 154, suministrado por Acheson Colloid Company en forma de dispersión de grafito coloidal (20%) en alcohol isopropílico (80% en peso)), para el que se muestra una distribución de tamaños en contador Coulter en la gráfica adjunta, como curva A. La dispersión de pulverización se preparó combinando íntimamente alrededor de 150 gramos de la disolución de R-630, 675 gramos del grafito coloidal del nº 154 (proporción en peso de sólidos de grafito a sólidos de organopolisiloxano de alrededor de 1,5:1 y 15 gramos de la disolución Koprez 70-10, y tenía una viscosidad de alrededor de 560 cps a 25°C. Se hicieron varias pasadas de pulverización y el espesor de la capa final del grafito ligado en el organopolisiloxano curado era de alrededor de 0,066 a 0,068 mm. El curado se efectuó a unos 343°C durante alrededor de una hora. El uso de estos moldes de preforma empleando el grafito coloidal dió una velocidad de desgaste media de 0,0053 y una vida de servicio de alrededor de 8 a unas 12 horas. Se advertirá que

30

la velocidad de desgaste es significativamente superior que las velocidades de desgaste obtenidas en la formación de artículos de vidrio en los moldes de preforma empleando los sistemas aquí considerados. Así pues, se advertirá que se incurre en importantes desventajas económicas con respecto a la frecuencia de los cambios de moldes si se empleara un sistema de grafito coloidal.

#### EJEMPLO VII

Se repitió el procedimiento general del Ejemplo II-E, pero en lugar de emplear el grafito A-98, la dispersión se preparó mezclando 20% en peso del grafito 007-S empleado en el Ejemplo III y alrededor de 80% en peso del grafito A-98 empleado en el Ejemplo II-D. Los moldes de este experimento mostraron una velocidad de desgaste de alrededor de 0,0026 y una vida de servicio de alrededor de 17,5 a alrededor de 26 horas.

#### EJEMPLO VIII

(L) De modo similar al anterior, se obtuvo un organopolisiloxano disponible en el comercio, además curable, y termoestabilizable, de la Dow Corning Company. El material específico empleado fué el indicado por Dow 805. Este material es una disolución al 50% en peso de un organopolisiloxano termoestabilizable y además curable en tolueno. Se combinaron y mezclaron íntimamente unos 360 gramos de esta disolución, unos 270 gramos del grafito A-98, unos 220 gramos de xileno, unos 36 gramos de la disolución de melamina-formaldehído butilada Koprez 70-10, y unos 1,6 gramos del Thixin R, para formar una dispersión pulve-

5 -rizable. Esta dispersión se aplicó después sobre la superficie que definía la cavidad de moldes de preforma, y se reticuló durante alrededor de una hora a unos 343°C, para dar a los moldes de preforma una capa que da forma al vidrio, y que define una cavidad, del grafito unido a un organopolisiloxano termoestable curado. Cuando se evaluó, se obtuvo una velocidad de desgaste de alrededor de 0,0022 y una vida de servicio del orden de alrededor de 24 a alrededor de 31 horas.

10 (M) De modo similar al del Ejemplo VIII-L, se empleó un organopolisiloxano además curable y termoestabilizable obtenible de la General Electric Company con la denominación SR-240. Este material se suministra igualmente en forma de una disolución al 50% en peso de un organopolisiloxano además curable y termoestabilizable en tolueno.

15 Los materiales se combinaron en las mismas proporciones que las indicadas en el Ejemplo VIII-L, salvo que, naturalmente, se empleó la disolución de SR-240 en lugar de Dow 805. La dispersión resultante tenía una viscosidad de alrededor de 1260 cps. a unos 25°C. Los moldes con la capa de lubricante en película sólida producidos con este sistema mostraron una velocidad de desgaste de alrededor de 0,0031 y una vida de servicio del orden de unas 16,75 a unas 22 horas.

25 (N) Se produjo un organopolisiloxano soluble en disolventes, además curable y termoestabilizable, pre-curado, siguiendo los principios de la patente de los EE. UU. nº 3.389.121, empleando una mezcla de monómeros de condensación de metiltrietoxisilano y feniltrietoxisilano,

30 siendo de alrededor de 4:1 la proporción de feniltrietoxi

silano a metiltrietoxisilano. Así pues, este material tenía una proporción de R:Si de alrededor de 1:1, y la proporción de restos metilo a restos fenilo era del orden de alrededor de 0,25:1. Esta resina se disolvió después en xileno empleando 90 gramos del organopolisiloxano además curable y 60 gramos de xileno para producir una disolución. Esta disolución se usó después del modo indicado en el Ejemplo II-E para dar una capa lubricante en película sólida sobre las moldes. Los moldes mostraron una velocidad de desgaste media de alrededor de 0,0026 y una vida de servicio de alrededor de 15 a alrededor de 18,75 horas.

(O) De modo similar, se preparó una resina siguiendo los principios de la patente de los EE.UU. nº 3.389.121 para producir un organopolisiloxano endurecible, termoestabilizable y además curable, pre-culado, empleando una mezcla de monómeros de condensación de alrededor de 4 moles de feniltrietoxisilano, 1 mol de metiltrietoxisilano, y alrededor de 0,5 moles de dimetildietoxisilano. Esta composición tendría una proporción R:Si de alrededor de 1,09:1 y una proporción de restos metilo a restos fenilo del orden de alrededor de 0,5:1. Este material se transformó en una disolución disolviendo alrededor de 90 gramos del organopolisiloxano además curable en 60 gramos de xileno. Esta disolución se usó después en lugar de la disolución de R-630 del Ejemplo II-E para formar una capa del grafito unido o dispersado en el organopolisiloxano curado termoestable. Los moldes con esta capa sobre sí tenían una velocidad de desgaste de alrededor de 0,0021 y una vida de servicio de alrededor de 19,5 horas.

(P) Siguiendo los principios de la patente de

los EE.UU. 3.389.114 se preparó un organopolisiloxano además curable, termoestabilizable, pre-curado, empleando sólo metiltrietoxisilano como monómero condensable. Unos 90 gramos de este organopolisiloxano termoestabilizable y además curable, soluble en disolventes, se combinaron íntimamente con unos 210 gramos de xileno y unos 32 gramos de alcohol isopropílico, juntamente con unos 135 gramos de grafito A-98, unos 15 gramos de la disolución de melamina-formaldehído butilada, Koprez 70-10, y unos 0,8 gramos del material Thixin R. El organopolisiloxano preparado de este modo tenía una proporción R:Si de alrededor de 1:1. Esta dispersión tenía una viscosidad de alrededor de 140 cps, y se aplicó sobre la superficie que define la cavidad de moldes de preforma, para obtener una capa de lubricante en película sólida. El curado se hizo en alrededor de una hora a unos 343°C. La velocidad de desgaste media de estos moldes de preforma era del orden de alrededor de 0,0021 y se obtuvo una vida de servicio del orden de 9 a unas 18,5 horas.

20

#### EJEMPLO IX

25

30

Se siguió el procedimiento indicado en general antes con respecto al Ejemplo II-E, con referencia a la preparación y formación de un molde de preforma que tenía sobre sí una capa lubricante en película sólida que definía una cavidad y que daba forma al vidrio. Además, se prepara un molde de soplado de sustancialmente el mismo modo, salvo que en lugar de emplear el grafito A-98, en la dispersión que se aplica se emplea un grafito fabricado y suministrado por la Joe Dixon Company con su denominación

200-42, grafito que tiene una distribución de tamaños en contador Coulter de alrededor de la representada por la curva B. Así pues, la única modificación en el molde de soplado es el uso de un grafito que no era mayor que el tamaño empleado para el molde de preforma, y preferiblemente es menor. Cuando se trabaja con la máquina I.S. se obtienen resultados excelentes en términos de velocidad de desgaste en el molde de preforma, así como en la producción de una superficie lisa de alta calidad sobre el artículo resultante en el molde de soplado.

Lo antedicho muestra de modo general la inesperada superioridad de la presente invención con relación al uso de grafito coloidal, observándose que con la presente invención se obtienen velocidades de desgaste sustancial y significativamente inferiores, de por ejemplo alrededor de 0,0032 e inferiores.

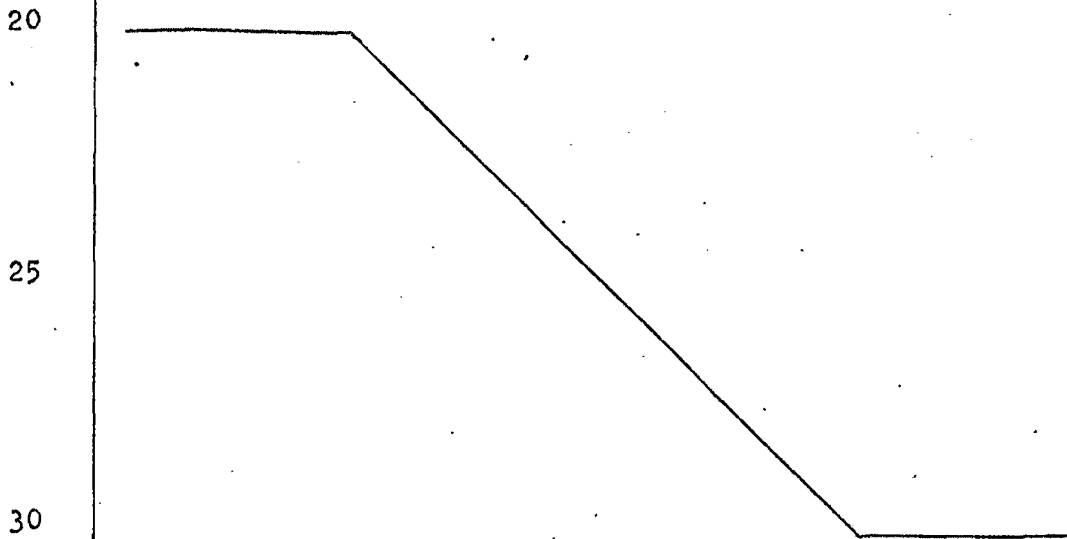
Con respecto a lo anterior, puede decirse en general que el espesor de la capa final lubricante sólida en película, que como es obvio, representa grafito unido a una aglutinante termoestable endurecido de organopolisiloxano, y que, como se ha indicado anteriormente, puede incluir además un activador de curado tal como la resina de melamina-formaldehído butilada indicada, y opcionalmente coadyuvantes adecuados, como por ejemplo un tixotropo, era del intervalo de alrededor de 0,056 a alrededor de 0,071. Además, cuando se pulverizan las dispersiones para obtener el material sobre el molde que después se cura, se encuentra que los mejores resultados se obtienen si la pulverización se hace bajo ciertas condiciones; es decir, la pulverización de la dispersión, cuando se aplica a la

15098

**POOR  
QUALITY**

superficie que define la cavidad del molde, se ajustará de tal modo que la evaporación del disolvente, antes de que la dispersión entre en contacto con la superficie del molde, no sea tan severa que sólo lleguen sólidos a la su-  
5 perficie del molde que se está pulverizando, y que tampoco la pulverización esté tan húmeda que la dispersión, cuando alcanza la superficie del molde, fluya porque hay dema-  
siado disolvente presente.

En la memoria descriptiva y los ejemplos an-  
10 teriores, y en las reivindicaciones que siguen, cuando se hace referencia al tamaño del grafito, se entenderá naturalmente que se hace referencia al grafito seco en partículas que se emplea inicialmente, es decir el grafito que se añade para formar la dispersión que se aplica sobre la  
15 superficie del molde que define la cavidad. Además, cuando se hace referencia en las reivindicaciones a varias curvas y a las líneas de 90% y 10% más gruesas, ha de entenderse que la gráfica adjunta se incorpora, de hecho, en las reivindicaciones.



REIVINDICACIONES

5                    Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10                    1ª.- Un procedimiento mejorado para formar un artículo de vidrio en el que un vidrio caliente conformable se transforma en una preforma por contacto con una superficie que da forma al vidrio y que define una cavidad de un molde de preforma metálico caliente, y dicha preforma se convierte en dicho artículo por contacto con una superficie que da forma al vidrio y que define una cavidad, 15 de un molde de soplado, y en el que dicha formación de la preforma y dicha formación del artículo se hacen sin rotación relativa del vidrio y los moldes citados, y en el que una de dichas superficies que dan forma al vidrio y que definen una cavidad es una capa sólida que comprende un lubricante sólido dispersado en un aglutinante de organopolisiloxano, en el que la mejora consiste en que dicha superficie que da forma al vidrio y que define una cavidad de dicho molde de preforma lleva dicha capa sólida, y dicha 20 capa consta esencialmente de grafito no coloidal, presente en una cantidad suficiente para dar una cualidad de desmoldeo de vidrio a dicha capa, un organopolisiloxano, y hasta 15% en peso, basado en el organopolisiloxano, de un activador de curado del siloxano.

25                    2ª.- Un procedimiento según la reivindicación

30

1ª, en el que dicho grafito empleado en dicha capa sólida tiene una curva de distribución de tamaños en la que entre aproximadamente la porción de 90% y aproximadamente 10% de más grosor, dicha curva cae en el área aproximadamente definida por las curvas B y F y las líneas de 90% y 10% de más grosor del eje de ordenadas en la gráfica adjunta, y en el que dicho aglutinante consta esencialmente del producto obtenido curando dicho organopolisiloxano en presencia de una cantidad eficaz activadora de curado de un activador de curado de siloxano.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha superficie que da forma al vidrio y que define una cavidad de dicho molde de soplado lleva también dicha capa sólida, y en el que la distribución de tamaños del grafito en esta última capa es menor que la distribución de tamaños del grafito usado en dicha capa del molde de preforma.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicho grafito tiene una distribución de tamaños dentro del área definido aproximadamente por la curva C y la curva E.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho grafito tiene una distribución de tamaños dentro del área definida aproximadamente por la curva B y la curva F, teniendo dicha capa sólida una velocidad de desgaste de menos de alrededor de 0,0032.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicha área está definida aproximadamente por las curvas C y E y dichas líneas de 90% y 10% más gruesas.

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación

2ª, en el que dicha proporción en peso de dicho grafito a dicho organopolisiloxano está entre alrededor de 0,8:1 y alrededor de 2:1.

5 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que dicha proporción es de alrededor de 1:1 a alrededor de 1,75:1.

9ª.- UN PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA FORMAR UN ARTICULO DE VIDRIO.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28.SET.1978

15 P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder.



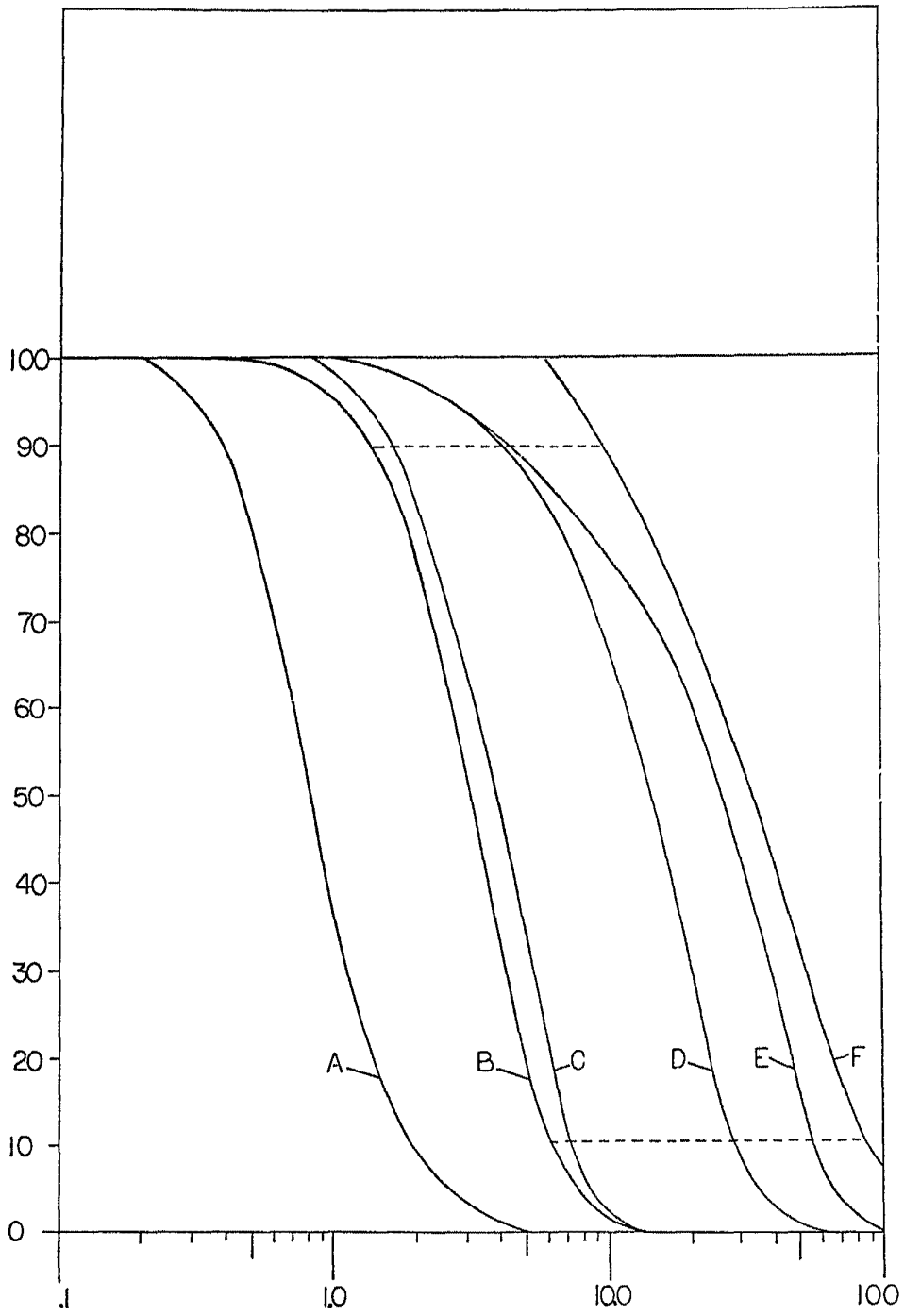
20

25

30

15098

MPB.-



*Atollo de Kiribati*  
 Porokko