



	(31) NUMERO	DATOS DE PRIORIDAD (32) FECHA	(33) PAIS	A1	(12) PATENTE DE INVENCIÓN
					(21) NUMERO DE INVENCIÓN 545691
					(22) FECHA DE PRESENTACION 30 de julio 1985

(71) SOLICITANTE(S) Consejo Superior de Investigaciones Científicas			NACIONALIDAD Española		
DOMICILIO Serrano 117 28006 MADRID					
(72) INVENTOR(ES) F. Orgaz y H. Rawson					
(73) TITULAR(ES) Consejo Superior de Investigaciones Científicas					
(41) N.º DE PUBLICACION 8606215	(45) FECHA DE PUBLICACION	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)		
(61) Int. Cl. Int. Cl: C03C 17/02, C03B8/02, C01B 33/32					
(64) TITULO "Procedimiento de obtención de recubrimientos coloreados sobre sustratos de vidrio"					

(57) RESUMEN (APORTACION VOLUNTARIA, SIN VALOR JURIDICO)

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención a la que se refiere la presente memoria constituye una novedad industrial hasta el presente en España y en el resto del mundo y da lugar --
5 a la preparación de recubrimientos homogéneos, transparentes y coloreados sobre sustratos de vidrio. Una gran variedad de colores pueden ser obtenidos: marrón, rojizo, verde, marrón con tintes violetas, amarillo limón y azul.

La forma tradicional de colorear el vidrio ha sido por introducción de los elementos coloreantes dentro de la masa fundida o bien a través de su introducción
10 en los canales de alimentación o "feeders". Como desventaja fundamental de estos métodos está su falta de versatilidad al tener que desechar grandes cantidades de masa de vidrio para su sustitución por otro color y el que pueda obtenerse un sólo color por cada baño de vidrio. Los procedimientos de coloración en "feeder" inten-
tarán resolver estos problemas al disponer de varios canales de distribución en un
15 mismo horno capaces de generar una variedad de colores. Su principal limitación ha sido la falta de fundentes coloreados adecuados capaces de disolverse en el vidrio base en un corto periodo de tiempo sin producir heterogeneidades.

La ventaja del método propuesto radica en la posibilidad de sustituir estos procedimientos tradicionales de coloración en balsa o en "feeder", con el consiguien-
20 te aumento de versatilidad. Por este procedimiento es posible obtener una variedad de colores a partir de un vidrio incoloro por un simple tratamiento superficial posterior. Su interés industrial está en la coloración en continuo del vidrio hueco o pla-
no y especialmente en la industria de decoración.

El proceso que se propone tiene su fundamento en la tecnología sol-gel en que
25 alcóxidos son hidrolizados y polimerizados de tal manera que óxidos metálicos o no metálicos así como mezclas de ellos, pueden ser preparadas por tratamiento térmico. Dichos procesos pueden ser establecidos y cambiados de acuerdo con una serie de variables tales como tiempo, temperatura, tipo de sustituyentes orgánicos del al-
cóxido, naturaleza del solvente, cantidad de agua, agentes catalizadores, etc...

30 El procesamiento de un producto a partir de esta tecnología exige una combinación adecuada de estas variables a fin de dar un producto final con unas propiedades técnicas determinadas. Esta combinación óptima de variables ha sido lograda de tal manera que se han obtenido recubrimientos transparentes, coloreados y homogéneos.

DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO

El proceso de obtención para el cual se solicita el privilegio de Patente de Invención es el siguiente:

Un proceso sol-gel es usado para producir recubrimientos coloreados de
5 composición $\text{SiO}_2 \cdot \text{R}_m \text{O}_n$ siendo R = Cr, Mn, Fe, Co y Cu.

Este proceso se realiza en tres etapas:

- a) Preparación de las disoluciones.
 - b) Inmersión y extracción del vidrio de las disoluciones.
 - c) Tratamiento térmico.
- 10 a) Preparación de las disoluciones.

El método de preparación de disoluciones es un procedimiento en dos pasos. En el primer paso se prepara, con fuerte agitación, una disolución concentrada, ca-
talizada por ácido de tetraetilortosilicato (TEOS), agua, etanol y sales de los res-
pectivos metales de transición. Esto corresponde a una razón volumétrica TEOS/
15 Etanol de 3:1 y entre 20 y 40% en peso de óxido de metal de transición.

En el segundo paso, la disolución concentrada se deja envejecer o reposar durante un cierto tiempo, siendo posteriormente diluida con alcohol a fin de dar a las disoluciones finales adecuadas propiedades de uso tales como mojabilidad, vis-
cosidad, estabilidad temporal así como reproducibilidad de procesado. Agentes dis-
persantes son agregados para ajustar la reología de las disoluciones y para retra-
20 sar los tiempos de gelificación los cuales son del orden de 15 días.

b) Proceso de recubrimiento.

El procedimiento de recubrimiento se realiza por la técnica de inmersión de los sustratos de vidrio dentro de las disoluciones y su extracción de las mismas a
25 distintas velocidades. Un aparato fue construido y diseñado a nivel de laboratorio capaz de extraer las placas de vidrio a una velocidad constante comprendida entre 1 y 30 cm/min. Se ha comprobado que existe un relación lineal entre espesor del re-
cubrimiento y velocidad de estirado.

Los sustratos de vidrio han de ser previamente limpiados con disoluciones
30 diluidas de detergente, aclarados y secados.

c) Tratamiento térmico.

Después de extraído el sustrato de vidrio del baño, una capa uniforme es ad-
herida sobre el mismo, la cual aparece coloreada por tratamiento térmico poste-
rior. Se han utilizado velocidades de calentamiento comprendidas entre 5 y 10°C/
35 min. Las temperaturas de tratamiento oscilaban entre 350 y 500° C. De gran impor

tancia en la obtención de homogéneos colores es el tiempo transcurrido entre la de posición del recubrimiento y su tratamiento térmico.

Como característica de estos recubrimientos destaca:

1. Apariencia. Se han obtenido los siguientes recubrimientos coloreados, homogéneos y transparentes: azul con cobalto, amarillo limón con cromo, marrón rojizo con hierro, marrón con tinte violeta para manganeso y verde con cobre.
2. Espesores. Oscilan entre 0.1 y 0.4 micras.
3. Microestructura. Presentan al ser observados por microscopia de barrido una homogeneidad microestructural.
4. Excelente adherencia al sustrato.
5. Buena resistencia a la abrasión.
6. Buena resistencia química a los agentes corrosivos.

Hecha la descripción que antecede, es necesario añadir que los detalles de realización de la idea expuesta pueden variarse sin que ello cambie la esencia de la invención, que es la que se desprende de los párrafos anteriores y la que se reivindica en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de nueva y propia invención la propiedad y explotación exclusiva de:

5 1) "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS COLOREADOS SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO" caracterizado porque la utilización de un proceso sol-gel en el que sustratos de vidrio son sumergidos y extraídos de una disolución acuosa de tetraetilortosilicato (TEOS), etanol, una sal de un metal de transición (Fe, Co, Mn, Cr, Cu) y un ácido como catalizador, siendo la relación TEOS/ etanol de 3:1 y la proporción de óxido de metal de transición comprendida entre el 20 y el 40%; después de un periodo de maduración comprendido entre 1 y 10 horas, a fin de obtener la reología adecuada.

10 2) "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS COLOREADOS SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO", tal y como se describe en el cuerpo de esta memoria y reivindicaciones que consta de cinco páginas escritas por una sola cara.

Madrid, 30 de julio de 1985

20



A horizontal line is drawn below the signature.