



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 303 783**

② Número de solicitud: 200700300

⑤ Int. Cl.:
C03C 21/00 (2006.01)

C03C 17/10 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **26.01.2007**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2008**

Fecha de la concesión: **22.06.2009**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **06.07.2009**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
06.07.2009

⑰ Titular/es: **Universidad de Granada
Hospital Real - Cuesta del Hospicio, s/n
18071 Granada, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑱ Inventor/es: **Sorroche Cruz, Antonio;
Dumont Botella, Asunción y
Villegas Broncano, María Ángeles**

⑲ Agente: **Carpintero López, Francisco**

⑳ Título: **Procedimiento de coloración en vidrios comunes de silicato sódico cálcico mediante tratamiento térmico.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de coloración en vidrios comunes de silicato sódico cálcico mediante tratamiento térmico que permite la obtención de coloraciones superficiales, transparentes o no, en vidrios comunes sódico cálcico originada por la interacción térmica del vidrio base y espejos o superficies espejadas.

ES 2 303 783 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

ES 2 303 783 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de coloración en vidrios comunes de silicato sódico cálcico mediante tratamiento térmico.

5 Sector de la técnica

El sector de aplicación de la presente invención es el relativo a la coloración de vidrios comunes de silicato sódico cálcico para aplicaciones preferentemente decorativas o artísticas.

10 Estado de la técnica

Vidrios coloreados

15 Un vidrio es incoloro cuando al incidir sobre él la luz blanca, todas las longitudes de onda que componen la luz se transmiten en la misma proporción. Sin embargo, cuando el vidrio absorbe con distinta intensidad y de modo selectivo algunas de las longitudes de onda de la luz blanca, presentará un aspecto coloreado, que no es más que la suma de las componentes espectrales que pasan a través del vidrio. La mayoría de los vidrios son incoloros, puesto que sus componentes también lo son. Por eso es necesario incorporar sustancias o agentes colorantes para dar lugar a una
20 determinada coloración. A estas sustancias o agentes responsables de la coloración en los vidrios se les denomina cromóforos.

Los vidrios coloreados se pueden clasificar según el grado de dispersión de los cromóforos que contienen. Siguiendo un orden creciente de tamaño, los cromóforos pueden abarcar desde aquellos que están en un estado íntimo de
25 disolución, con un grado de dispersión iónica o molecular (por ejemplo, la coloración debida a la presencia de iones de hierro, cobalto, níquel, cromo, etc; tamaño de los cromóforos de 1 nm, aproximadamente), hasta los que forman agregados cristalinos de tamaños apreciables visualmente (por ejemplo, la coloración de los vidrios de aventurita y hematina, debida a la presencia de partículas de cobre metálico o de sesquióxido de cromo; tamaño de los cromóforos superior a 100 nm). En un intervalo intermedio estarían las dispersiones de tamaño coloidal (por ejemplo, la coloración
30 debida a la presencia de coloides de monóxido de cobre, de plata metálica, de oro metálico, de sulfoseleniuro de cobre, etc; tamaño de los cromóforos comprendido entre 1 y 100 nm).

El grupo más amplio de cromóforos es el de los colorantes iónicos y la mayoría de los vidrios coloreados lo son gracias a la presencia de este tipo de cromóforos. Sin embargo, no todas las tonalidades del espectro se pueden
35 obtener con los cromóforos iónicos. Cuando la aplicación final de los vidrios coloreados tiene una vertiente artística o decorativa se requieren tonalidades especiales que no siempre son posibles por procedimientos convencionales de coloración a base de cromóforos que se disuelven iónica o molecularmente en la masa del vidrio.

Los vidrios coloreados por cromóforos en estado coloidal o microcristalino se caracterizan por contener pequeños
40 agrupamientos de átomos, ya sean metálicos o no metálicos, en estado de oxidación cero (estado elemental) o en otros estados de oxidación. En este tipo de vidrios la coloración evoluciona al someterlos a un tratamiento térmico o recocido, a diferencia de lo que sucede en los vidrios coloreados por iones o moléculas, en los que la coloración sólo depende del estado de oxidación de los cromóforos. Los vidrios coloreados por coloides o por microcristales se suelen obtener como vidrios incoloros o muy débilmente coloreados tras su obtención por fusión convencional, a pesar de que
45 en ellos ya existen algunos núcleos dispersos que serán los responsables de la coloración. Dichos vidrios adquieren su coloración definitiva cuando posteriormente se someten a un tratamiento térmico y a un enfriamiento ulterior bajo condiciones controladas. Durante ese calentamiento y enfriamiento se ha de alcanzar un intervalo de temperatura en el que los átomos o iones tengan una movilidad adecuada para precipitar sobre los núcleos y formar agregados de cromóforos que serán los responsables de la coloración final. Ya que los agregados están casi siempre formados por
50 especies químicas en su estado de oxidación reducido, se puede considerar que este hecho es una característica general de este grupo de vidrios coloreados y, por lo tanto, que suelen ser necesarias unas condiciones reductoras más o menos intensas para la adecuada obtención de los vidrios.

Dentro de los vidrios coloreados con cromóforos coloidales destacan los vidrios denominados *Rubí*, que deben su
55 nombre a la intensa coloración roja que presentan en diferentes tonalidades, dependiendo de la naturaleza particular del cromóforo y de las condiciones experimentales particulares de la obtención de los vidrios. Hay vidrios rubí de oro, de cobre y de fósforo que deben su coloración a la formación de coloides cuyo tamaño oscila entre 20 y 50 nm y que coexisten con microcristales aislados de 100 a 300 nm. El correspondiente fenómeno de coloración en estos vidrios se debe a la combinación de dos mecanismos: 1) la absorción óptica específica de los coloides, y 2) la dispersión de la
60 luz originada por las pequeñísimas partículas coloidales, según explica la teoría de Mie (G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", Ann. Phys. 25 (1908) 3, 377-445).

El color de estos vidrios depende del tamaño de los coloides, de modo que al aumentar dicho tamaño también crece el coeficiente de extinción y se desplaza la banda de absorción hacia longitudes de onda más largas, lo que produce un
65 color más amarronado. Cuando el diámetro de los coloides o de los microcristales aumenta hasta alcanzar la longitud de onda de la luz visible, además de perderse el color original se produce un aspecto turbio que podría convertirse en opaco para los casos más extremos.

ES 2 303 783 B1

La coloración rubí tiene lugar mediante un proceso que se puede dividir en tres etapas: 1) disolución iónica del cromóforo en el vidrio, 2) reducción del cromóforo a su estado de oxidación inferior o al estado elemental y 3) precipitación del cromóforo y agregación para formar coloides o microcristales.

5 La preparación de vidrios rubí en masa o de capas más o menos delgadas de vidrio rubí sobre otro vidrio base es un procedimiento útil para obtener coloraciones especiales, dentro de la gama de los rojos, anaranjados y amarillos, que se obtienen muy difícilmente por procedimientos convencionales de coloración con cromóforos de tipo iónico o molecular. La consecución de determinadas decoraciones en vidrios y/o efectos en obras de arte basadas en vidrio se
10 facilitarían en gran medida por la coloración controlada mediante coloides de dichos materiales de vidrio. El interés por los vidrios rubí ha presentado una constante histórica, especialmente los vidrios rubí de oro y los vidrios rubí de cobre, debido a su atractivo color rojo intenso. Su época de mayor esplendor se conoció en Venecia a finales de la Edad Media, cuando no sólo se apreciaba su coloración sino también unas supuestas virtudes mágicas debidas a la conjunción de dicha coloración con el hecho de contener oro en su composición.

15 Los vidrios rubí de oro han sido ampliamente investigados. En ellos el oro se disuelve en la masa del vidrio como iones Au^+ y posteriormente, debido a su elevado potencial electroquímico, se reducen a oro elemental durante el recocido para lo que es necesario que el vidrio contenga un compuesto reductor como, por ejemplo, el Sb_2O_3 . Un tratamiento térmico posterior a una temperatura cercana a la de reblandecimiento del vidrio favorece la agregación de los átomos de oro mediante un proceso de difusión que finalmente da lugar a la formación de los pequeñísimos coloides
20 responsables de la coloración rubí. El diámetro de las partículas coloidales de oro que dan lugar a una coloración adecuada debe estar comprendido entre 0,01 y 0,10 micrómetros, preferiblemente entre 0,02 y 0,05 micrómetros. Los coloides por debajo de ese tamaño no producen coloración apreciable y por encima originan una turbidez (efecto Tyndall) y un desvirtuamiento de la coloración roja. La concentración necesaria de oro para producir vidrios rubí esta comprendida entre 0,005 y 0,05% en peso.

25 La obtención de los vidrios rubí de oro está sujeta a una serie de parámetros experimentales difíciles de controlar si se desea obtener una coloración determinada, además de presentar el inconveniente de la difícil dispersión del oro en la mezcla vitrificable de las correspondientes materias primas del vidrio.

30 Por otro lado, los vidrios rubí de cobre son una alternativa excelente a los vidrios rubí de oro y su coloración es igualmente muy apreciada. En estos vidrios la coloración está producida por la dispersión de partículas coloidales de cobre elemental y de monóxido de cobre. En este tipo de vidrios existe la complejidad de un sistema químico redox en el que coexisten los átomos de cobre metálico, los iones de Cu (I) (cuprosos) y los iones de Cu (II) (cúpricos). Esto hace muy difícil predecir las reacciones que se pueden producir en el vidrio cuando se somete a un tratamiento
35 térmico que afecta los equilibrios redox entre los distintos estados de oxidación de las especies de cobre. La aparición de la coloración rubí se explica por la dispersión de óxido cuproso en estado coloidal. De un modo paralelo a lo que ocurre en los vidrios rubí de oro, en la primera etapa del proceso el cobre se disuelve en el fundido del vidrio y se establece un equilibrio entre los tres estados de oxidación del cobre (Cu^0 , Cu^{1+} y Cu^{2+}). La proporción relativa de estos tres estados de oxidación es la que determina el desarrollo de la coloración rubí. Dicho equilibrio redox depende a su
40 vez de la presión parcial de oxígeno, de la temperatura y de la composición del vidrio.

Puesto que el cobre es menos noble que el oro, esto es, presenta un potencial redox menor, su solubilidad en el vidrio es unas cuarenta veces mayor que la del oro y en atmósfera ordinaria (aire) se disuelve como iones cúpricos (Cu^{2+}). La reducción de estos iones a un estado de oxidación menor requiere condiciones reductoras mucho más
45 energéticas que el caso de los vidrios rubí de oro. Esta reducción debe producirse durante la fusión del vidrio y es la segunda etapa crítica del proceso de coloración rubí. Habitualmente y de un modo empírico se sabe que se ha producido al reducción del los iones Cu^{2+} a los iones Cu^{1+} cuando la tonalidad azul de los iones cuprosos se deja de apreciar en el fundido y empieza a notarse una débil coloración amarillenta. Cuando la reducción es demasiado energética se puede llegar ala formación de Cu^0 a costa de todo el cobre presente y la coloración rubí no se manifiesta
50 después del tratamiento térmico de revelado. Este tratamiento constituye la tercera etapa del proceso de obtención de la coloración rubí.

Las relaciones $[\text{CuO}]/[\text{Cu}_2\text{O}]^{1/2}$ y $[\text{Cu}_2\text{O}]^{1/2}/[\text{Cu}]$ son unos parámetros fundamentales en el desarrollo de la coloración en los vidrios rubí de cobre y depende de la presión parcial de oxígeno que debe situarse entre $10^{-13,5}$ y $10^{-14,0}$
55 atmósferas. En estas condiciones se produce la precipitación parcial del cobre elemental y la precipitación en mayor proporción del Cu_2O que coexisten ya antes del tratamiento térmico de revelado. Durante el tratamiento de revelado se produce la agregación coloidal del óxido cuproso segregado del vidrio y un crecimiento de los microcristales de cobre elemental hasta unos 0,2 micrómetros, aproximadamente. Cuando el tratamiento térmico se prolonga, dichos cristales pueden rebasar el tamaño de 1 micrómetro y finalmente coexisten con los agregados coloidales de Cu_2O .

60 En la práctica la concentración mínima de CuO para la obtención de la coloración rubí se estima en un 0,5% en peso. Sin embargo, la proporción más recomendable es de un 2% en peso. Por otro lado, deben evitarse concentraciones mayores que darían lugar a la aparición de grandes cristales precipitados, como son típicos en los vidrios de hematinota. Como agentes reductores durante la fusión se suelen emplear polvo de carbón, ácido tartárico, azúcar o
65 otros compuestos orgánicos, o bien silicio, aluminio, estaño o carburo de silicio en polvo en proporciones del 0,02 al 0,2% en peso.

ES 2 303 783 B1

Por similitud con los vidrios rubí de oro y de cobre, los vidrios que incorporan plata en estado coloidal dando lugar a una coloración amarilla se denominan vidrios rubí de plata o vidrios rubí amarillo. Su coloración es muy apreciada, especialmente para fines decorativos y artísticos ya que las tonalidades que se pueden conseguir no son fácilmente asequibles por otros procedimientos de coloración o mediante la utilización de cromóforos iónicos ordinarios.

La incorporación de compuestos de plata en los vidrios origina la formación de coloides de plata. El mecanismo consiste en una disolución previa de iones Ag^+ en el fundido del vidrio y una posterior precipitación de la plata como átomos metálicos (Ag^0) que se agregan para formar pequeñísimos coloides de un modo parecido a lo que ocurre con los vidrios rubí de oro. En este caso la coloración que se obtiene puede variar desde el amarillo al pardo-rojizo. La banda de absorción que presentan los vidrios rubí de plata de silicato se sitúa a 440 nm, pero puede desplazarse hasta 500 nm, dando lugar a una coloración roja en el caso de vidrios de fosfato.

Puesto que la plata es menos noble que el oro, la concentración de iones plata en disolución que puede admitir un vidrio es mayor (entre 0,05 y 0,5% en peso). Durante el tratamiento térmico de revelado se desarrolla una coloración amarillo ámbar que termina siendo gris si el tratamiento se prolonga lo suficiente.

La coloración rubí en masa no presenta muchas ventajas desde el punto de vista práctico, sobre todo para aplicaciones de tipo artístico o decorativo. Los procedimientos de obtención son muy críticos, prolongados en el tiempo y tediosos desde el punto de vista experimental. Mucho más interesante es la obtención de coloraciones superficiales en diversos tonos de amarillos que ya fue ampliamente utilizada desde la Edad Media para su aplicación en la producción de vidrieras. La coloración superficial por cementación se basa en la penetración por difusión de los iones plata a través de la superficie del vidrio por un mecanismo de intercambio iónico con los iones alcalinos del vidrio. El cambio está favorecido porque el ion Ag^+ y el ion Na^+ tienen la misma carga y un tamaño muy parecido. El proceso se lleva a cabo sumergiendo el vidrio en una sal de plata fundida o bien recubriendo el vidrio con una pasta preparada con un material inerte (arcilla) aglomerado con un aceite al que se añade el compuesto de plata. La proporción de plata puede variar entre 5 y 20% en peso. A continuación el vidrio se somete a un tratamiento térmico a una temperatura ligeramente por debajo de la de deformación del vidrio. Este proceso permite la migración de los iones Ag^+ , cuyo avance depende, de acuerdo con las leyes de la difusión, de las respectivas concentraciones de los iones que se difunden, de la temperatura y del tiempo de tratamiento. Los espesores de las capas coloreadas que se pueden obtener oscilan alrededor de 100 micrómetros. Posteriormente los iones Ag^+ se reducen a plata elemental (Ag^0) mediante un tratamiento térmico que ha de llevarse a cabo en atmósfera reductora, para facilitar la reducción de la plata y su agregación a coloides que al crecer dan lugar a la coloración amarilla.

Este procedimiento experimental se ha utilizado como técnica decorativa pues permite obtener dibujos en la superficie de las piezas de vidrio y alternar zonas coloreadas con zonas incoloras, eliminando en éstas la fina capa coloreada por tallado o grabado al ácido. También se utiliza para realizar grabaciones, inscripciones, trazos de graduación, etc. en vidrios técnicos para laboratorio, así como para producir vidrios con recubrimientos conductores y vidrios con películas reflectantes de una sola cara.

Por un procedimiento análogo al descrito para la coloración rubí superficial de plata, se pueden también obtener coloraciones rojas superficiales de cobre. Primero se lleva a cabo la difusión de los iones cuprosos procedentes de un compuesto de cobre disperso en la pasta aplicada sobre los objetos de vidrio y posteriormente se efectúa su reducción y el revelado térmico de la coloración rubí. Esta técnica se utiliza ampliamente en la actualidad para la decoración de vidrio artístico con efectos muy decorativos. Con el cobre también se puede obtener una coloración superficial negra cuando se precipita en forma de sulfuro. Para ello se recubre el vidrio con una pasta que contenga alrededor de un 50 a un 75% de sulfato cúprico y se somete a un primer tratamiento térmico que da lugar a una coloración verdosa. Después el vidrio se recuece en atmósfera reductora para desarrollar la coloración negra.

Como se ha comentado anteriormente, existen otros vidrios coloreados por microcristales que se engloban en el grupo de los vidrios de aventurina y hematinota. Se pueden considerar como un caso particular de los vidrios rubí y en ellos la coloración se debe a la presencia de cristales de tamaño apreciable que se forman por enfriamiento lento de la masa vítrea. Los vidrios aventurita de cobre son vidrios rojos caracterizados por la reflexión y el brillo metálicos que les proporciona una dispersión uniforme de cristales de cobre en forma de láminas hexagonales, de octaedros o de romboedros con un diámetro comprendido entre 0,1 y 1 mm. Se obtienen a partir de composiciones de vidrio con una proporción de óxido cúprico superior al 5% (mucho mayor que en los vidrios rubí de cobre). La fusión se realiza en atmósfera moderadamente reductora. A temperaturas superiores a 1100°C el cobre se halla disuelto en el vidrio en forma cuprosa y el hierro que se suele añadir como reductor, en forma ferrosa, de modo que durante el enfriamiento el equilibrio entre esas dos especies redox da lugar a cobre metálico y a óxido férrico. De este modo se forman cristales de cobre metálico que pueden crecer fácilmente por difusión hasta alcanzar las dimensiones indicadas. Aunque la mayoría de los vidrios de aventurina de cobre están formados por cristales de cobre metálico, también existen vidrios aventurina formados por grandes cristales dendríticos de color rojo claro y aspecto mate de óxido cuproso que se pueden obtener a partir de composiciones alcalinas ricas en óxido de plomo y exentas de óxidos de hierro y de estaño, cuando se funden en atmósfera reductora y se dejan enfriar muy lentamente.

Los vidrios hematinota de cobre se diferencian de los de aventurina de cobre en que los cristales de cobre que contienen son mucho más numerosos y considerablemente más pequeños, con un tamaño de unos 0,5 micrómetros, o sea, tres órdenes de magnitud menores. Sus dimensiones hacen que los vidrios sean opacos pero no proporcionan reflejos metálicos. El pequeño tamaño de estos cristales se consigue enfriando el vidrio más rápidamente, lo que

ES 2 303 783 B1

hace que se formen abundantes núcleos cristalinos que se desarrollan sometiendo el vidrio a un tratamiento térmico posterior.

5 *Técnicas de Coloración de Vidrio*

Las técnicas de coloración del vidrio que hacen uso de vidrios transparentes, coloreados por inmersión en un baño, o bien mediante colada, o de forma mas frecuente, extendiendo con pincel o más fácilmente por inmersión, un velo de color sobre la superficie del vidrio son conocidas desde hace muchos años. Desafortunadamente, estas técnicas no permiten obtener determinadas tonalidades de colores para aplicaciones decorativas especiales o para la producción de obras de arte en vidrio, especialmente para la creación de obras escultóricas. A continuación se resumen algunas técnicas ya conocidas sobre coloración especial de vidrios.

Según la patente 275372 de la Compagnie Saint Gobain (Francia) de 1962 es posible colorear hojas de vidrio obtenidas según el procedimiento de colada sobre un baño de estaño o de aleación de estaño fundido, aplicando sobre la cara de la hoja de vidrio que se encuentra en contacto con el estaño o aleación de estaño una solución acuosa de una sal fácilmente reducible de metal monovalente, y luego, después de haber separado el agua por evaporación, llevando durante algunos minutos la hoja de vidrio así revestida del depósito salino a una temperatura del orden de 600 a 700°C. De este modo se evita el clásico proceso de cementación con sales de plata, por ejemplo, para producir una coloración amarilla superficial. Además tiene la ventaja de que no es necesario llevar a cabo un tratamiento térmico en atmósfera reductora para asegurar la reducción de la sal metálica. Por este procedimiento se obtienen capas coloreadas con distintos tonos dependiendo de la naturaleza de la sal de la disolución que se utilice.

Según la patente 425129 de Glaverbel-Mecaniver., S.S. (Bélgica) de 1974, se puede colorear o modificar la coloración de un cuerpo de vidrio haciendo que una sustancia se difunda dentro de las capas superficiales del cuerpo de vidrio desde un medio de contacto, de modo que durante la formación de dicho cuerpo o después de ella se introduce un agente reductor dentro de la superficie del cuerpo; porque se prepara un medio de tratamiento que comprende al menos una sal que suministra iones de plata reducibles por el agente reductor y un agente diluyente constituido por una o más sales de otro metal o metales, con un potencial eléctrico comprendido entre -600 y +300 mV. El procedimiento experimental se lleva a cabo a una temperatura adecuada para que los iones plata se difundan desde el medio al cuerpo de vidrio y allí sean reducidos por el citado agente reductor. La coloración que se obtiene por este procedimiento se basa en un mecanismo de cambio iónico y es en la gama del amarillo.

La patente europea 88112269.1 de la empresa Frenzelit Werke GMBH & Co. (Alemania) de 1988, sobre un procedimiento de tinción de fibras de vidrio de sílice y artículos textiles así producidos explica que ello es posible con ayuda de colorantes orgánicos mediante el tratamiento con ácidos del vidrio eventualmente descolado, coloración y eventualmente aplicación subsiguiente de un apresto preferentemente estanco al vapor de agua.

La patente europea 91110453.7 de la empresa PPG Industries, Inc. (EEUU) de 1992 sobre cristal transparente coloreado en el borde explica el procedimiento para producir cristal altamente transparente con un color en el borde azul celeste puro, que presenta una apariencia agradable y ofrece una alternativa no disponible anteriormente para aplicaciones en muebles y similares. El efecto se consigue por el uso de cantidades muy pequeñas de óxido de hierro (proporciones menores del 0,02% en peso, expresado como Fe_2O_3 , siendo la relación del hierro presente en el cristal en el estado ferroso, expresado como FeO , con respecto a la cantidad total de hierro en el cristal, expresado como Fe_2O_3 , al menos 0,4) como único colorante esencial. Se evita el uso de óxido de cerio o de colorantes secundarios, tales como óxido de cobalto, proporcionando de esta manera un color más puro y manteniendo muy alta transmitancia de luz visible.

La patente europea 99830026.3 de Francesco Langella (Italia) de 1999 sobre un procedimiento industrial de coloración del vidrio y concentración superficial de óxidos colorantes tiene como objeto unos medios y una técnica de coloración superficial de vidrio de tipo económico de acoplar, mediante fusión del vidrio, en vidrio transparente económico, por medio de impresión serigráfica, o de cualquier otro proceso, de una composición colorante vitrificable y transparente cuya temperatura está próxima a la de fusión del vidrio. En este caso el objeto de la invención consiste en obviar todos los inconvenientes de las técnicas previamente citadas y proponer una técnica que permita separar el concepto de fusión y de laminación de la pasta vítrea para la producción de vidrio plano, transparente, del correspondiente a la coloración del vidrio y, al mismo tiempo, proponer una técnica que garantice, de forma conveniente, mejores resultados, y que proporciona la posibilidad a la casa productora de vidrio impreso coloreado, de producir únicamente vidrio incoloro, con el fin de reducir al máximo los costes de producción. Concretamente consiste en una técnica que proporciona la posibilidad de concentrar en la parte superficial del vidrio, una cantidad de óxido colorante que permita obtener resultados cromáticos semejantes a los de los vidrios coloreados en pasta, y así aplicar este procedimiento corriente abajo de las grandes instalaciones de fusión y laminación de vidrio, con grandes ventajas también tanto desde el punto de vista económico como de la flexibilidad de producción. La técnica de coloración de vidrio plano es posible mediante fijación y concentración sobre una superficie del vidrio de una capa fina de pasta amalgamada que está constituida por óxidos colorantes y fundentes apropiados, vitrificables a la temperatura de reblandecimiento o, de forma resumida, de fusión superficial del vidrio.

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a la obtención de coloraciones superficiales, transparentes o no, en vidrios comunes sódico cálcico originada por la interacción térmica de los diversos materiales vítreos implicados: los propios vidrios base y los espejos. Como espejo se entiende un vidrio común que incluye lo que se denomina una capa de *espejado* que contiene los elementos químicos necesarias para proporcionar una cara altamente reflectante cuando se observa dicho espejo desde la cara contraria.

El interés de la presente invención consiste en obtener coloraciones en la gama de los tonos amarillos, arena y tostado de un modo superficial en vidrios, sin utilizar cromóforos iónicos convencionales ni ningún otro tipo de adiciones al vidrio que se desea colorear. Por otro lado, es interesante aprovechar las posibilidades de los procedimientos de coloración superficial que son conocidos desde hace muchos años, en el sentido de producir coloraciones de tipo rubí a base de coloides dispersos en una matriz vítrea. Con esta invención se obtienen coloraciones particularmente útiles en decoraciones para vidrios con finalidad artística y/o decorativa, y se valora de modo especial como aplicación práctica para la elaboración de obras escultóricas en vidrio donde la coloración se provoca sin la aportación de ningún cromóforo específico. Para ello se ha desarrollado un procedimiento que permite disponer de coloraciones tipo rubí superficiales en vidrios de un modo sencillo y fácil de controlar. Dicho procedimiento se caracteriza además por aprovechar los elementos potencialmente cromóforos que existen en las capas de espejado de los espejos comunes que, asimismo, formarán parte de la obra de arte en vidrio.

De este modo se cuenta con una serie de ventajas de orden práctico que se enumeran a continuación:

- 1- se puede obtener una coloración tipo rubí debida a la existencia de coloides dispersos en el vidrio.
- 2- la coloración se puede obtener en una capa del vidrio en vez de obtenerse en toda su masa, con lo que las posibilidades artísticas o de decoración se multiplican al poderse realizar dibujos, grabados o marcas eliminando las zonas de la capa coloreada que interese.
- 3- no es necesario utilizar aditivos cromóforos para el vidrio puesto que la coloración es superficial y se puede obtener de modo localizado en las zonas deseadas.
- 4- no es necesario disponer de distintos crisoles o cualquier otro dispositivo para manejar las distintas coloraciones a obtener.
- 5- se pueden aprovechar espejos comunes con una doble finalidad: utilizarlos como parte constituyente de la obra de arte en vidrio y como fuente de cromóforos para el vidrio base. Dichos cromóforos son los que están incluidos en la correspondiente capa de espejado del espejo.
- 6- se pueden elaborar obras escultóricas en una sola etapa térmica en la que simultáneamente se integra el espejo como parte constituyente y se produce la coloración superficial deseada.
- 7- el procedimiento de coloración mediante tratamiento térmico controlado ¿Es que hay varias formas “térmicas”? transcurre a temperaturas moderadas con el consiguiente ahorro energético.
- 8- el procedimiento permite aplicar estas coloraciones en piezas de relieve o exentas.
- 9- el proceso de coloración es rápido y simplifica los trabajos artísticos intermedios en la obtención de color y textura.
- 10- el resultado de la aplicación del procedimiento de la presente invención define resultados plásticos en la masa vítrea imposibles de obtener por otros métodos tradicionales.
- 11- la coloración obtenida difiere de las conocidas y puede variarse manipulando adecuadamente las interacciones que se consolidan en la masa vítrea en el propio proceso de obtención de la obra artística, en su caso.
- 12- el procedimiento permite reutilizar materiales comunes de vidrio procedentes de reciclado (tanto los vidrios base como los espejos), por lo que el coste de los materiales de partida es muy reducido.

Explicación de la invención

El proceso de coloración de vidrios propuesto en la presente invención se lleva a cabo en las siguientes fases:

1. Preparación del vidrio base y los componentes a integrar.
2. Programación del esquema de calentamiento-enfriamiento de acuerdo con las características de color deseadas en un horno o dispositivo de calentamiento similar.

ES 2 303 783 B1

3. Proceso de horneado.
4. Bajada rápida de la temperatura hasta la zona crítica de enfriamiento del vidrio.
5. Control de enfriamiento estable de la pieza acabada hasta temperatura ambiente.

En detalle, las fases indicadas serían las siguientes:

- 1) *Preparación del vidrio base y los componentes a integrar*: la preparación de los materiales de partida que se integrarán en la obra escultórica consiste en una limpieza escrupulosa. Dicha limpieza se puede llevar a cabo con un desengrasante, agua destilada, alcohol o amoníaco diluido al 70%. Con el fin de garantizar una adecuada limpieza, se aconseja desengrasar los vidrios antes y después del corte de las piezas y fragmentos a integrar en la obra escultórica. El corte de las piezas se realiza con herramientas convencionales para vidrios. Después del desengrasado final, las piezas y fragmentos tanto de vidrio base como de espejo se disponen de forma adecuada, colocando el material espejado, preferentemente entre dos piezas de vidrio (Figura 1) o bien debajo de una pieza de vidrio, con la laca de nitrato de plata en contacto con dicha pieza de vidrio. Durante la manipulación del elemento a hornear y su introducción en el horno se evitará cualquier tipo de contaminación, en especial el contacto con el polvo común. Por ello, es recomendable realizar esta etapa en una estancia provista de extractor de humos y polvo, así como manipular las piezas y fragmentos de vidrio y el precursor escultórico con guantes, preferiblemente de tejido o fibras exentos de pelusas y cualquier otro tipo de residuos.
- 2) *Programación del esquema de calentamiento-enfriamiento de acuerdo con las características de coloración deseadas*: la programación de dicho esquema (Figura 3) se realiza según:
 - a) las características de los elementos (dimensiones de las piezas y fragmentos de vidrio, su espesor y disposición espacial).
 - b) el tipo de horno a utilizar (dimensiones de la cámara, si dispone de calentamiento en solera, bóveda o en ambos y tipo de sistema de apertura lateral, superior o inferior, y si se producen gradientes térmicos en el interior del horno).
- 3) *Proceso de horneado*: este proceso requiere un buen conocimiento del comportamiento de la distribución de las temperaturas en el interior del horno y si se producen gradientes térmicos crecientes o decrecientes. Preferiblemente se utilizará un horno sin gradientes térmicos o con un pequeño gradiente térmico decreciente (aproximadamente de $-1^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, un máximo de 10 cm), en el sentido de su sistema de apertura. Durante el proceso de horneado tiene lugar la fusión de las piezas y fragmentos de vidrio y de espejo hasta formar un único elemento integrado. Dicho elemento conforma la pieza de vidrio en sí y se caracteriza por el redondeamiento de las superficies (debido al proceso de reblandecimiento térmico de las piezas y fragmentos de vidrio) y la perfecta integración de los componentes como consecuencia de la adherencia producida entre las distintas piezas y fragmentos constituyentes, por efecto del flujo termo-viscoso de los vidrios (Figura 2). Es requisito esencial para la correcta fusión que las distintas piezas y fragmentos de vidrio que sean térmicamente compatibles entre sí. Es decir, que tengan el mismo o parecido coeficiente de dilatación térmica. El valor de los coeficientes de dilatación térmica de los vidrios y espejos (de silicato sódico cálcico) que se utilicen para la elaboración del precursor escultórico debe estar comprendido preferiblemente entre $8,5 \times 10^{-6}$ y $9,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (coeficiente de dilatación medio, medido entre 20° y 500°C). En cualquier caso la diferencia de los coeficientes de dilatación térmica de los diferentes vidrios y espejos que se utilicen debe ser inferior a $5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, con el fin de garantizar la correcta fusión de las distintas piezas y fragmentos que lo componen.
- 4) *Bajada rápida de la temperatura hasta la zona crítica de enfriamiento del vidrio*: una vez alcanzada la temperatura necesaria para el proceso de reblandecimiento de las piezas y fragmentos de vidrio (Figura 3), se provoca una bajada rápida de la temperatura, a fin de evitar la desvitrificación de los vidrios (Esta temperatura suele rondar los 550°C). Para ello es suficiente abrir la puerta del horno durante el tiempo necesario, lo que variará en función de la temperatura máxima alcanzada y del volumen de los elementos introducidos. Este tiempo de apertura supone un 1% del tiempo total del proceso. El fenómeno de la desvitrificación se produce cuando el vidrio permanece estático a elevadas temperaturas en el interior del horno, siendo la consecuencia más visible la pérdida de propiedades vítreas y del carácter amorfo y la evolución a un estado cristalino. Por ello se requiere reducir el tiempo que los elementos de vidrio permanece a altas temperaturas.
- 5) *Control de enfriamiento estable de la pieza acabada*: el período final comprende el enfriamiento total de la pieza escultórica y consecuentemente su estabilización térmica y mecánica. Esto se consigue atendiendo al tramo final del esquema de calentamiento-enfriamiento que, según los casos, se obtiene por inercia térmica hasta alcanzar la temperatura ambiental o programando adecuadamente los tiempos de enfriamiento.

ES 2 303 783 B1

Mecanismo físico químico de coloración superficial

5 A continuación se explica el mecanismo físico químico de coloración superficial producido en los vidrios que se integran en la obra escultórica mediante diversos ejemplos correspondientes a las muestras analizadas en los laboratorios del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC).

1. Análisis de las piezas y fragmentos de vidrio y de espejo integradas en diversas obras escultóricas

10 La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos mediante fluorescencia de rayos X de la composición química de los vidrios y espejos integrados en las obras escultóricas estudiadas.

15

	Composición (% peso)					
Óxidos	Vidrio 1	Vidrio 2	Vidrio 10	Espejo 1	Espejo 2	Espejo 5
20 Na₂O	13.9	14.2	19.4	14.0	14.3	13.7
MgO	4.3	4.7	4.4	4.9	4.8	4.3
Al₂O₃	1.3	0.5	1.3	0.5	0.5	1.2
25 SiO₂	70.6	71.0	69.1	71.1	70.7	71.7
K₂O	0.6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4
CaO	9.1	9.3	5.6	9.3	9.4	8.6
30 Fe₂O₃	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

35 Estos resultados indican que los vidrios analizados, tanto los procedentes de los fragmentos utilizados como vidrio base, como los procedentes de los espejos tienen una composición química que corresponde a vidrios de silicato sódico cálcico convencionales. Como puede apreciarse, los intervalos de variabilidad de los contenidos de los óxidos constituyentes de los vidrios son suficientemente amplios para demostrar que en el proceso de coloración superficial que se desarrolla en la presente invención se pueden utilizar como materiales de partida una amplia gama de vidrios convencionales del tipo silicato sódico cálcico.

40 La composición química de los espejados se evaluó mediante análisis de energías de dispersión de rayos X a través de microscopía electrónica de barrido. Dichos análisis se efectuaron en la superficie de las muestras de espejo por la cara donde se encontraba la capa de espejado. En la tabla siguiente se recogen los resultados obtenidos.

45

	Composición (% peso)		
Elemento	Espejado 1	Espejado 2	Espejado 5
50 O	41.43	30.95	51.43
Mg	2.37	7.00	2.17
55 Al	0.56	1.63	0.13
Si	3.78	7.10	4.33
60 S	5.14	4.69	1.91
Ca	12.87	2.72	23.77

65

ES 2 303 783 B1

Ti	10.27	2.50	4.74
Zn	2.46	7.61	-
Ba	20.38	16.97	6.93
Br	0.74	-	0.23
Pb	-	18.83	3.84
Fe	-	-	0.52
Cu	*	*	*

*Contenido a nivel de trazas o no detectado

Con el fin de completar la caracterización de los espejados se realizaron difractogramas de rayos X de los mismos, con lo que se pudo poner de manifiesto la presencia de fases cristalinas. Algunos ejemplos de las fases cristalinas detectadas se resumen en la siguiente tabla.

Fase	Espejado 3	Espejado 4	Espejado 5
Calcita (CaCO_3)	X		X
Zincita (ZnO)	X		
Vaterita (CaCO_3)	X	X	X
α -Óxido de plomo (PbO)	X		X
Coesita (SiO_2)	X	X	X
Rutilo (TiO_2)	X	X	
Cobre y/o Zinc (Cu/Zn)	X		X
Escruinita (PbO_2)		X	
Minio (Pb_3O_4)		X	
Litarge (PbO)		X	
Macedonita (PbTiO_3)			X

Estos resultados indican que la composición química de los espejados es a base de óxidos, simples o mixtos, de diversos metales, ya que los contenidos de oxígeno son elevados. El calcio aparece en forma de calcita y/o vaterita, es decir como carbonatos y su presencia se atribuye como base de la mezcla para obtener el espejado, con la que se aglomeran los otros óxidos de metales que desempeñan un papel activo en la función altamente reflectante del espejo. Asimismo, los elementos metálicos mayoritarios son, por ejemplo, Ca, Ti y Ba en el espejado 1; Ba, Zn y Pb en el espejado 2; y Ca, Ti y Ba en el espejado 5. Un estudio detallado de dichas composiciones químicas pone de manifiesto la presencia de sales de calcio (y magnesio en menor proporción, excepto para el espejado 2 en el que se detecta mayor contenido de magnesio que de calcio), óxido de silicio y de aluminio (este último siempre en menor proporción), óxido de titanio (especialmente abundante en el espejado 1), óxido de bario (especialmente abundante en los espejados 1 y 2), óxido de plomo (sólo presente en los espejados 2 y 5 y mayoritario en el espejado 2), óxido de cinc (con concentraciones relativamente elevadas en los espejados 1 y 2 y ausente en el espejado 5), óxido de hierro (sólo presente en pequeñas proporciones en el espejado 5), y azufre y bromo que pueden provenir de la fase orgánica (polímeros, aceites, pinturas) utilizada como ligante para la preparación de los espejados. De este conjunto de resultados se puede deducir que la composición química de los elementos espejados es capaz de originar una coloración adecuada por el procedimiento descrito en esta invención debe contener óxidos de metales como el titanio, bario, cinc y plomo, ya sea todos simultáneamente o no. En cualquier caso el contenido global medio de dichos metales para que se favorezca el proceso de coloración se encontrará entre 16 y 46% en peso, siendo preferible un 30% en peso. El elemento esencial de los espejados, que es el último responsable de que se active la coloración deseada en las obras escultóricas, es el cobre cuya presencia en muy pequeñas proporciones determinará, bajo las condiciones de oxidación-reducción favorecidas por los otros óxidos de metales presentes en el espejado, el mecanismo de coloración tipo rubí. En algunos casos, como en la muestra del espejado 4, el cobre seguramente se encuentra en concentraciones

bajísimas por debajo del límite de detección de la técnica de difracción de rayos X utilizada en su caracterización. No obstante, el hecho de que se haya producido coloración indica, sin duda, que esa pequeñísima concentración de cobre es suficiente para activar la coloración mediante la formación de nanocoloides, como se demuestra en el apartado siguiente mediante las observaciones de microscopía electrónica de transmisión.

5

2. Caracterización química física de las partículas nanométricas (coloides) responsables de la coloración en diversas obras escultóricas

10 La caracterización microestructural y morfológica de los nanocoloides responsables de la coloración de las obras escultóricas estudiadas como ejemplos, así como su composición química cualitativa se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión. La técnica experimental utilizada fue la de réplica directa de las superficies coloreadas, procedentes de una fractura fresca de la correspondiente muestra de vidrio, previamente atacado suavemente con vapores de ácido fluorhídrico diluido (5% en vol.) durante 1 min. Con la mencionada técnica se dispuso de un conjunto
15 de muestras para su observación en el microscopio electrónico que permitieron tomar numerosas micrografías. Los aumentos a los que se tomaron las micrografías variaron entre 20.000 y 300.000.

En los campos observados y fotografiados procedentes de las diversas muestras estudiadas (a su vez pertenecientes a diferentes obras escultóricas), se observa la coexistencia de nanocoloides aislados y partículas nanométricas agrupadas de modo irregular en cuanto a nivel de agregación y morfología del agrupamiento. En algunas zonas menos representativas, es decir que aparecen con menor frecuencia, se observan acumulaciones de partículas que aparecen como manchas de tamaño mayor al nanométrico. Por el contrario hay zonas también poco representativas en donde los coloides son de un tamaño pequeñísimo (menor de 10 nm) y aparecen muy dispersos. Por lo tanto, la disposición de las partículas responsables de la coloración en el seno de los vidrios se ajusta a una amplia distribución de tamaños que
25 oscila entre 10 y 300 nm, dependiendo del nivel de agregación de los coloides. Las nanopartículas más grandes están formadas por agrupamiento de partículas más pequeñas. Los estudios científicos antecedentes sobre vidrios coloreados superficialmente mediante nanocoloides metálicos indican que las coloraciones amarillas más puras son debidas a la presencia de partículas nanométricas que producen una absorción en el espectro visible, alrededor de $\lambda=410$ nm. Dicha absorción óptica es debida a la resonancia de los plasmones superficiales de los coloides metálicos. La coloración que se obtiene es tanto más pura e intensa cuanto más estrecha es la distribución de tamaños de los nanocoloides implicados en el proceso de coloración. Esto es, si se generan coloides metálicos de tamaños parecidos y se disponen de un modo lo más regular posible sobre la superficie del vidrio, ya sea aislada o agregadamente.

El estudio por microscopía electrónica de transmisión también permitió analizar la composición química cualitativa de los nanocoloides responsables del color en las obras escultóricas. Dichos análisis se realizaron con una sonda analítica de rayos X acoplada al microscopio electrónico. Los espectros que se obtuvieron de los coloides procedentes de distintas muestras y distintas zonas demostraron la presencia de Ca, Cu, Al y Fe. Entre estos elementos detectados es exclusivamente el Cu el que puede formar nanocoloides metálicos, que a su vez activan la coloración por el mecanismo de resonancia de plasmones superficiales.

40

Como se ha descrito en el apartado de antecedentes bibliográficos, los coloides de cobre imparten una coloración superficial en vidrios convencionales de silicato sódico cálcico que puede variar entre el amarillo claro y el rojo intenso, dependiendo de su tamaño y estado de agregación. La coloración está producida por la dispersión de partículas coloidales de cobre elemental y de monóxido de cobre. El control de la generación de nanocoloides de cobre con el tamaño y agregación adecuados para producir la coloración deseada en las obras escultóricas se efectúa a través del tratamiento térmico descrito anteriormente.

45

Descripción de las figuras

50 Figura 1.- Esquema de colocación preferente del espejo, E, entre dos piezas de vidrio, V, sobre la base del horno, B.

Figura 2.- Esquema que muestra el resultado tras en horneado. E representa el espejo o superficie espejada, V representa piezas de vidrio y B representa la base del horno.

55

Figura 3.- Ejemplo de esquema de calentamiento-enfriamiento del proceso de horneado. T indica Temperatura en $^{\circ}\text{C}$ y t indica tiempo en horas.

60

65

ES 2 303 783 B1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de coloración en vidrios comunes de silicato sódico cálcico mediante tratamiento térmico **carac-**
terizado por utilizar espejos o superficies espejadas y vidrio para obtener la coloración adecuada.
2. Procedimiento de coloración en vidrios comunes de silicato sódico cálcico mediante tratamiento térmico según
reivindicación anterior que comprende un proceso de horneado que permita la fusión de las piezas de vidrio y de
espejo hasta formar un único elemento integrado.
- 10 3. Procedimiento de coloración en vidrios comunes de silicato sódico cálcico mediante tratamiento térmico según
reivindicaciones anteriores que comprende las siguientes fases:
- 15 a. Preparación del vidrio base y los componentes a integrar.
 - b. Programación del esquema de calentamiento-enfriamiento de acuerdo con las características de color de-
seadas en un horno o dispositivo de calentamiento similar.
 - c. Proceso de horneado.
 - 20 d. Bajada rápida de la temperatura hasta la zona crítica de enfriamiento del vidrio.
 - e. Control de enfriamiento estable de la pieza acabada hasta temperatura ambiente.
- 25 4. Procedimiento de coloración en vidrios comunes de silicato sódico cálcico mediante tratamiento térmico, según
reivindicaciones 1, 2 o 3 **caracterizado** porque se coloca un espejo o superficie espejada entre dos piezas de vidrio
para obtener la coloración adecuada.
- 30 5. Procedimiento de coloración en vidrios comunes de silicato sódico cálcico mediante tratamiento térmico, según
reivindicaciones 1, 2 o 3 **caracterizado** porque se coloca un espejo o superficie espejada sobre una pieza de vidrio,
con la laca de nitrato de plata en contacto con dicha pieza de vidrio, para obtener la coloración adecuada.
- 35 6. Procedimiento de coloración en vidrios comunes de silicato sódico cálcico mediante tratamiento térmico, se-
gún cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque las distintas piezas de vidrio utilizadas son
térmicamente compatibles entre sí.

40

45

50

55

60

65

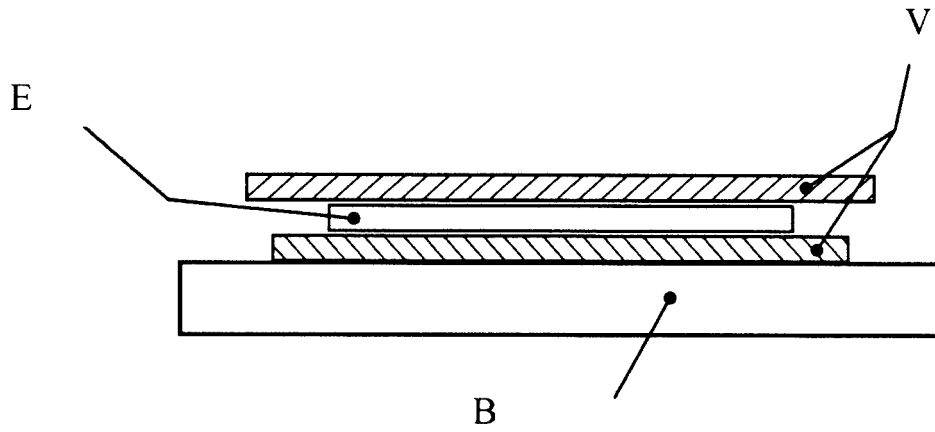


Figura 1

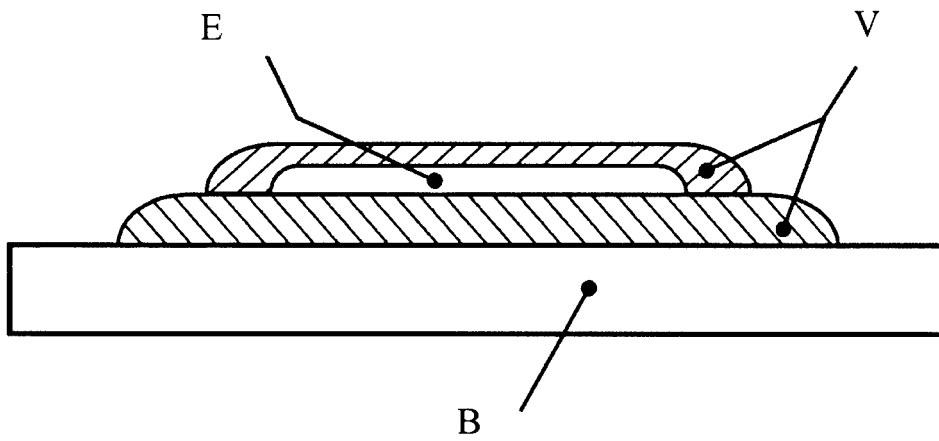


Figura 2

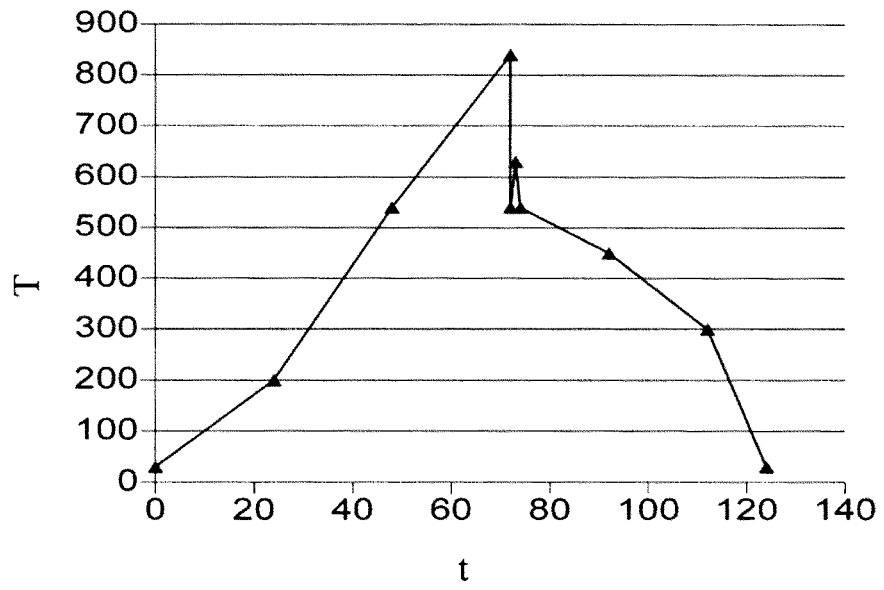


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 303 783

② Nº de solicitud: 200700300

③ Fecha de presentación de la solicitud: 26.01.2007

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: C03C 21/00 (2006.01)
C03C 17/10 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GIL, C. et al. "Preparation and study of superficially coloured lead glass" Journal of Materials Science, 08.09.2005, Vol.40 Páginas 6201-6206. Apartados 1 y 2.	1-6
A	ES 0407280 A1 (GLAVERBEL) 16.01.0975, página 3, líneas 19-30; página 5, líneas 7-12; página 7, líneas 12-30; página 9, líneas 3-12; página 11, líneas 16-30; página 12, líneas 1-12; página 14, líneas 1-25; ejemplo 1.	1-6
A	ES 0450754 A1 (MARTÍN GUTIÉRREZ, A.) 01.10.1977, página 1, líneas 1-17; reivindicaciones 1-3.	1-6
A	ES 0275372 A1 (COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN) 16.05.1962, páginas 2-3; reivindicaciones 1-5.	1-6
A	ZHANG, A.Y. et al. "Incorporation of silver into soda-lime silicate glass by a classical staining process" Journal of Non-Crystalline Solids, 13.11.2006, Vol.353 Páginas 44-50. Apartados 1 y 2.	1-6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
04.08.2008

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/1