



306230

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

PATENTE DE INVENCION

EN

ESPAÑA

por veinte años

a favor de OWENS-ILLINOIS GLASS COMPANY

con domicilio en Toledo-Ohio (EE.UU.) Madison Avenue, 105

de nacionalidad Norteamericana

por "PROCEDIMIENTO PARA HACER RESISTENTES A LA ABRA-  
SION LAS SUPERFICIES DE CRISTAL".

de la que es inventor, David George Carl, Herman Alan Steigelman,  
James Wallace Hackett, David Paul Rawski,  
Bradley Earl Wiens, Walter Kitaj y Leon  
Levene.

Reivindicándose prioridad de Patentes depositadas en EE.  
UU. el 27 de Marzo de 1.964 bajo el nº 355.252 y en No-  
ruega el 13 de Abril de 1.964 bajo el nº 152.806.

306230



Este invento se refiere al tratamiento de las superficies de cristal que se hallan sometidas a contactos de abrasión entre sí durante las operaciones de su manipulación, llenado y empaquetado y, más especialmente, a un procedimiento para tratar dichas superficies de cristal con objeto de perfeccionar su resistencia a la abrasión. Este invento se refiere además a los artículos de cristal con características perfeccionadas de resistencia a la abrasión, producidos mediante el procedimiento antedicho.

La fortaleza del cristal se debe a una superficie sin imperfecciones, y cualesquiera rayados o grietas que aparezcan en la citada superficie hacen disminuir considerablemente dicha fortaleza, hasta una cuarta parte del valor original. Aunque los artículos de cristal tales como jarras, botellas, vasos grandes y similares alcanzan su fortaleza máxima justamente al ser formados, dicha fortaleza disminuye rápidamente al entrar tales artículos en contacto entre sí y con otras superficies, como ocurre durante la manipulación, empaquetado y expedición de los artículos de cristal. Este problema es especialmente grave en el campo de preparación de comidas y bebidas, en el que los recipientes de cristal se someten a varios ciclos de producción, en los que las botellas son, sucesivamente, llenadas, cerradas y empaquetadas para su expedición. En muchas ocasiones, las botellas se someten asimismo a tratamientos de lavado, esterilización o creación de vacío, de acuer-



306230

do con los productos especiales con que se hayan llenado.

5 Durante cada una de estas operaciones, las botellas se rozan constantemente unas con otras, al moverse de estación a estación y al ser manipuladas por los distintos aparatos. La rotura de botellas durante estas operaciones, y en especial después de haber sido llenadas, supone problemas adicionales para los fabricantes y aumenta el coste  
10 total de las operaciones. Para reducir al mínimo el rayado y la abrasión de las superficies de cristal durante las operaciones antes citadas se han realizado diversos intentos en el pasado para revestir con lubricante las superficies exteriores  
15 de cristal. Aunque las composiciones de revestimiento se han usado comercialmente y comunican buenas propiedades de resistencia al rayado a los recipientes de cristal, las propiedades impartidas por algunas de dichas composiciones se reducen considerablemente, cuando no llegan a perderse por completo,  
20 en los casos en que la superficie de cristal tratada es humedecida con agua o con vapor durante el ciclo de manipulación. Los recipientes de cristal para cerveza, por ejemplo, se someten a un lavado  
25 cáustico con anterioridad a su llenado y las superficies de cristal, rozándose constantemente entre sí a medida que se desplazan sucesivamente a lo largo de los transportadores hasta las estaciones de llenado, capsulado y empaquetado, sufren rayaduras  
30 y se debilitan por pérdida de las propiedades de re-

306230



sistencia al rayado originariamente comunicadas por el revestimiento. Teniendo en cuenta que el producto se envasa a presión, como sucede con las bebidas carbónicas, por ejemplo, es extremadamente deseable que las superficies de los recipientes tengan las menos rayaduras o desconchones posibles cuando, finalmente, llegan al consumidor.

Se comprenderá, que si las botellas se revis-  
ten con una composición que tenga buenas propieda-  
des de resistencia al rayado y a la abrasión, tanto  
en seco como con humedad, podrán manipularse más botellas  
por los aparatos de llenado y empaquetado, en el mis-  
mo espacio de tiempo, poniendo las botellas más pró-  
ximas entre si y aumentando la velocidad de los trans-  
portadores. Incluso aunque las botellas se hallen  
sometidas a mayor número de contactos con las bo-  
tellas adjuntas, el revestimiento las comunicará  
una protección suficiente para que no se debilite  
su cristal.

Por lo tanto, un objeto de este invento es propor-  
cionar un procedimiento para la formación de un  
revestimiento resistente a la abrasión en la super-  
ficie de cristal, al tiempo que evita los inconve-  
nientes de los procedimientos y composiciones cono-  
cidos y empleados en el pasado para intentar la for-  
mación de tales revestimientos resistentes a la abra-  
sión.

Otro objeto de este invento es proporcionar un  
revestimiento delgado y prácticamente transparente  
sobre una superficie de cristal, dotado de elevada

306230



resistencia a la abrasión y que, simultáneamente, mantenga prácticamente las características de fortaleza del cristal.

5            Todavía otro objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para revestir una superficie de cristal tal como la exterior de un recipiente de cristal, con objeto de comunicar a la misma propiedades perfeccionadas de resistencia al rayado, tanto en seco como con humedad, permitiendo  
10            así que el recipiente se someta a las manipulaciones, procesos y exxpediciones noermales, con el consiguiente rozamiento de la superficie de cristal con otras superficies sin disminuir materialmente la fortaleza del recipiente.

15            Otro objeto más de este invento es proporcionar un artículo de manufactura que tenga una superficie de cristal y, esté provisto, sobre dicha superficie, de un revestimiento firmemente adherido, delgado, prácticamente incoloro y transparente que comunique a la superficie de cristal, tanto en seco  
20            como con humedad, propiedades superiores de resistencia al rayado y a la abrasión.

               Todavía otro objeto de este invento es proporcionar artículos de cristal que tengan sobre su superficie un revestimiento firmemente adherido, delgado, prácticamente incoloro y transparente que comunique a los artículos fortaleza y resistencia aumentadas, permitiendo que resistan sin rotura mayores presiones interiores.

30            Otro objeto de este invento es proporcionar ar-



306230

tículos de cristal que tengan sobre su superficie un revestimiento, delgado, prácticamente incoloro y transparente, que sea insoluble a soluciones caústicas, no tenga ni sabor ni olor, y no sea tóxico, con objeto de permitir que los artículos empleen con toda seguridad para alimentos y bebidas.

Al alcanzar los objetos de este invento, una característica reside en tratar una superficie de cristal con un compuesto que contenga titanio, circonio, vanadio o cobre, y que sea pirolizable, es decir, susceptible de descomponerse químicamente por la acción del calor, para formar óxidos del metal en la superficie del cristal mientras que ésta se halle a una temperatura superior a la de pirolización del compuesto, enfriar el cristal tratado, por ejemplo en un horno de recocido, y en aplicar a la superficie enfriada, mientras se halla a una temperatura del orden de entre 65,6 y 232 °C. aproximadamente, una solución dispersión o emulsión de un polímero de olefina que pueda trabarse firmemente con la capa de óxido de titanio sobre el cristal y, a continuación, en secar la superficie revestida.

Otra característica del invento reside en aplicar a la superficie enfriada y revestida con óxido metálico, en mezcla con una sal de metal alcalino de un ácido graso, un polímero de olefina emulsificable, tal como cera de polietileno, cera de polipropileno o ceras de polímeros de olefina similares,

306230



debajo peso molecular.

Como otra característica del invento la superficie de cristal revestida con óxido metálico puede revestirse con poliestireno, poliuretano o  
5 compuestos orgánicos que contengan nitrógeno tales como sales de N-alkilamina de ácido acético.

Los anteriores y otros objetos, característicos y ventajas de este invento resultarán evidentes para los técnicos en la materia mediante la lectura de la descripción siguiente del invento que se  
10 discutirá en términos de compuestos que contengan titanio.

Al llevar a la práctica el invento, la superficie de cristal de un artículo en fabricación, tal  
15 como una botella, jarra, vaso grande, lámina de cristal y similar, se trata primero inmediatamente después de salir de la máquina formadora, mientras se traslada al horno de recocer. Al exterior de la superficie del cristal se pulveriza o rocía una solución de un compuesto que contenga titanio, mientras  
20 dicha superficie se encuentra a una temperatura superior a la de pirolización del compuesto. La temperatura del artículo conformado, al salir de la máquina de moldeo, es tal que se halla por encima de  
25 la temperatura de pirolización de los compuestos. La zona de temperaturas necesarias para pirolizar los compuestos que contengan titanio, está comprendida entre 371 y 704°C., aproximadamente, según el compuesto especial utilizado, siendo la zona preferida la comprendida entre 482 y 649°.

306230



El compuesto que contiene titanio, y se utiliza para el objeto de este invento, es tal que, por contacto con la superficie de vidrio caliente reaccione para formar una capa incolora y transparente prácticamente, o revestimiento de óxido de titanio, especialmente  $TiO_2$ , que cubra y se adhiera enérgicamente a la superficie del cristal, que puede tener un espesor medio de hasta alrededor de 1 micron, pero que, con preferencia, es de menor espesor.

Entre los compuestos que contienen titanio, adecuados para los fines de este invento, figuran los compuestos organometálicos volátiles tales como los titanatos de alquilo, con preferencia cuando el grupo alquílico tiene de 1 a 8 átomos de carbono, y que incluyen el titanato de tetra-etilexilo y similares. Están también incluidos entre los compuestos adecuados que contienen titanio, los tetrahaluros de titanio y, especialmente, el tetracloruro de titanio. Son también adecuadas las sales de amonio de lactato de titanio.

Cuando los artículos de vidrio, ya revestidos con la capa delgada y transparente de óxido de titanio penetran en el horno de recocer y progresivamente se enfrían durante un periodo de tiempo a unos  $204^{\circ}C$ , y a temperaturas inferiores, se rocían con una composición orgánica de revestimiento, con preferencia un medio acuoso que contenga un polímero alifático y una sal de metal alcalino de un ácido graso, tal como oleato potásico, estearato potási-

2.995.533

19 NO



co, y similares. Ha de tenerse presente, que cuando se hace referencia a sales de metal alcalino, ha de considerarse incluida la sal amónica. Se ha comprobado que el estearato de morfolinio es también satisfactorio para los fines de este invento, en sustitucion de las sales de ácido graso. Una vez seca la segunda capa, el artículo revestido resultante tiene un valor de resistencia al rayado inesperada y elevadamente superior al de una superficie de vidrio o cristal dotada de unrevestimiento solo.

Además, cuando medio acuoso de la segunda composicion de revestimiento contiene una cera de olefina, por ejemplo una cera de polietileno de peso molecular reducido, la resistencia a la abrasión en mojado de la superficie de vidrio o cristal revestida se mejora espectacularmente, aundespués de que las superficies revestidas se han sometido a lavados caústicos durante un periodo de tiempo.

Cuando la segunda composicion de revestimiento contiene una sal de metal alcalino de un ácido graso y una cera de polietileno, en emulsion acuosa, se ha comprobado que se obtienen excelentes resultados cuando esta composición de revestimiento es la descrita en la Patente Norteamericana número 2.995.533, concedida a los cesionarios de este invento y cuya descripcion se incorpora a continuación, para referencia.

La emulsión preferida se prepara mezclando partes de polietileno de bajo peso molecular, par-

300230



cialmente oxidado, de un peso molecular de 1200 a 2000, aproximadamente, y un índice de acidez de 14 a 17, y añadiendo al mismo 11 partes de un ácido graso tal como oléico, palmítico, esteárico, laurico, o mezclas de los mismos. Luego se añaden a la mezcla, mientras se encuentra a una temperatura de 110 a 118°C, 2 partes de una solución acuosa de un hidróxido demetal alcalino. Se añade también agua en la cantidad de 207 partes. El polietileno tiene partículas de un tamaño inferior a 10 micrones, corrientemente de 1 a 5 micrones, y contiene una proporción de sólidos de alrededor del 20% en peso de la emulsión. Los detalles adicionales con respecto a la preparación de esta emulsión, pueden encontrarse en la Memoria de la Patente Norteamericana 2.995.533 antes citada. Una composición preferida tiene las proporciones siguientes en partes aproximadas, en peso:

	Polietileno AC nº 629.....	40 partes
20	Acido oléico (U.S.P)	11 "
	Hidróxido potásico	2 "
	Agua destilada	207 "

El polietileno mencionado lo distribuye la Allied Chemical and Dye Corp. La emulsión indicada se diluye a continuación con hasta alrededor de 200 partes de agua en volumen, y se rocía directamente sobre la superficie de cristal previamente tratada con un compuesto de titanio que se haya pirrolizado al estado de óxido de titanio, incluyendo TiO<sub>2</sub>.

306230



Los ejemplos siguientes son solamente aclaratorios de este invento y no ha de considerarse que limiten el alcance del mismo en modo alguno.

EJEMPLO 1

5           Se preparó una solución de titanato de tetrabutilo, constituida por 1 parte en volumen de titanato y 2 partes en volumen de n-butanol anhidro, disolviendo el ester de titanato a la temperatura ambiente, en el disolvente. La solución así obtenida se pulverizó, utilizando aire comprimido, sobre la superficie exterior de botellas de vidrio, a razón de 3,79 litros/hora mientras aquellas se desplazaban continuamente desde la máquina formadora de las mismas hacia el horno de recocido. La temperatura de la superficie era de unos 593°C y el titanato se pirolizaba casi inmediatamente. Sobre la superficie de las botellas se formó una capa clara y transparente, dura, y las botellas no podían rayarse por restregado energético de dos de ellas, una contra otra.

EJEMPLO 2.

Una serie de botellas sin revestir, análogas a las empleadas en el Ejemplo 1, se revistieron por pulverización a razón de 3,79 litros/hora con una emulsión acuosa que contenía 0,15% de cera de polietileno (AC-629) y 0,05% de oleato potásico. La temperatura de las superficies de las botellas era de 149°C aproximadamente, restregando dos de las botellas, energicamente una contra otra, a mano, se produjeron arañazos en ambas superficies.

306230



EJEMPLO 3.

Una serie de botellas, se trataron primero por el procedimiento indicado en el Ejemplo 1, y las botellas revestidas se trataron a continuación de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 2, mientras sus superficies se enfriaron a unos 149°C. El espesor combinado de las capas era inferior a 1 micron. Al frotar dos de las botellas enérgicamente una contra otra, no aparecieron arañazos en ninguna de ellas. Cuando dos botellas sin revestir se hacen rozar entre sí, incluso ligeramente, se presenta fácilmente el rayado de ambas.

EJEMPLO 4.

Se revistieron varias botellas del modo indicado en el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que la emulsión acuosa estaba constituida por 0,14% de polietileno, 0,05% de estearato de morfolinio, y el resto agua.

EJEMPLO 5.

Botellas adicionales que se revistieron del modo indicado en el Ejemplo 1, recibieron luego una segunda capa de la emulsión del Ejemplo 4, de acuerdo con el procedimiento de este mismo.

EJEMPLO 6.

Varias botellas que primero se revistieron del modo descrito en el Ejemplo 1, se revistieron a continuación con una solución acuosa al 0,2% de oleato potásico, del mismo modo que se describe en el Ejemplo 2.

Las botellas tratadas de acuerdo con los ejem-



306230

plos anteriores se ensayaron con la máquina de ensayo de arañazos, representada en el dibujo, para evaluar la efectividad de los revestimientos respectivos. La máquina está ideada para raspar la superficie de unabotella de cristal contra la superficie de otra botella similar. Así, una botella se sujeta firmemente en un juego estacionario inferior de calzos 12, 12a y 12b, mientras que una segunda botella 14 se sujeta en un juego superior de calzos 16a y 16b, situados de tal manera que los ejes de las botellas formen un ángulo de 90° entre sí. Sobre la botella superior 14 se aplica una carga de ensayo al tiempo que es movida, (por medios no representados) a una velocidad constante de 71,12 mm, por minuto en una dirección que forma un ángulo de 45° con el eje de cada botella. El grado real de propagación de las rayaduras en las botellas es, en este caso, de 50,8 mm/ minuto.

Utilizando el aparato de ensayo del dibujo, en todo momento una nueva superficie de una botella se halla en contacto con una superficie nueva de la otra botella. Dado que la base de cada botella se prolonga en la dirección del movimiento, el rayado se propaga desde la parte de resalto hacia la base. Esto permite el descubrimiento de una baja protección contra la rayadura en una sección determinada del artículo, toda vez que se ponen en contacto secciones idénticas de cada botella.

La fuerza ejercida por la segunda botella 14 es una fuerza medida, y, después de cada pasada, las



300230

botellas se examinan para apreciar las rayaduras. La fuerza o carga, en libras, se midió con respecto a la resistencia al rayado de las botellas secas; de las botellas mojadas con agua, o sea, se midió mientras las superficies de contacto en la máquina de ensayos anterior, se hallaban sumergidas en agua y en botellas que se habian sometido primero a un lavado caústico con una solución acuosa de NaOH al 5%, a una temperatura de 65,6°C, durante un periodo de 30 minutos. Los resultados se indican a continuacion y se comparan con los de una botella sin revestir.

TABLA I

Número de libras para producir el rayado

Ejemplo	Seca	Mojada	Después del lavado caustico	
			Seca	Mojada
Botella sin revestir	2	3	2	5
1	2	2	7	4
2	20	9.5	15	15
3	90	70	90	90
4	20	15	9.5	9.5
5	95	85	90	85
6	95	80	35	25

De la Tabla anterior se deducen los resultados inesperados y sinérgicos obtenidos por el procedimiento de este invento, sobre los revestimientos de los Ejemplos 1 y 2, especialmente con respecto a las propiedades mejoradas en húmedo y especialmente las propiedades mejoradas en húmedo y en seco de las bote-

306230



llas en un lavado caústico y después de él. Dado que casi todos los recipientes para alimentos se someten a una serie de operaciones que incluyen el lavado, la pasteurización, la esterilización, los  
5 baños causticos y similares, el riesgo del rayado y raído de las botellas es elevado en alto grado en estos casos, y es precisamente en estas circunstancias cuando el revestimiento de este invento proporciona la máxima protección a las superficies de  
10 vidrio o cristal.

Las botellas revestidas preparadas de acuerdo con los procedimientos indicados en los ejemplos 1 a 3, se sometieron a un procedimiento hidrostático para medir la efectividad de las distintas capas. Cada una de las botellas se llenó con agua y se aplicó presión a ésta hasta el estallido de la botella. Se utilizaron 80 botellas en cada ensayo, y se midió la presión media, en libras por pulgada cuadrada, necesaria para romperlas. Todas las botellas, incluyendo las que no se hallaban revestidas, se maltrataron durante un minuto haciéndolas chocar entre sí de tal modo que existiera una serie de contactos entre superficies adyacentes, y se midió la presión de estallido de las mismas. La presión media de estallido para las botellas sin revestir, no sometidas a trato duro, al retirarse del horno de recocido era de 279 libras/pulgada<sup>2</sup>. Los resultados fueron como sigue:

TABLA II

30 Muestras                      Presión de estallido (libras por pulgada<sup>2</sup>)

306230



Control	185
Ejemplo 1	165
Ejemplo 2	175
Ejemplo 3	279

5           No se descubrió pérdida en la resistencia  
de las botellas tratadas de acuerdo con este in-  
vento, al compararlas con botellas nuevas despro-  
vistas de rayaduras en las mismas, ni aún en el  
caso en que las botellas revestidas de acuerdo con  
10 este invento se hubieran sometido a tratamiento du-  
ro durante un minuto. Las botellas de este invento,  
sometidas a malos tratos durante 10 minutos, tenían  
todavía una resistencia al estallido de 240 libras,  
indicando así la protección proporcionada por el  
15 revestimiento de este invento.

Se realizaron ensayos adicionales con botellas  
de cristal duro para bebidas especiales, y la re-  
sistencia al rayado de cada una de ellas se comparó  
con la de una botella de control de la Tabla III si-  
20 guiente. Los Ejemplos siguientes indican las condi-  
ciones especiales a que se sometieron las botellas  
antes de ensayarse en la máquina antes citada.

EJEMPLO 7.-

Las botellas de cristal procedentes de la má-  
25 quina de moldeo, se depositaron en el transporta-  
dor que las condució al horno de recocido. Mientras  
las botellas se encontraban a una temperatura de al-  
rededor de 593°C, se rociaron por medio de un pisto-  
lete AGA, con una solución de 1 parte en volumen de  
30 titanato de tetran-butilo (TBT) en butanol, a razón



306230

de 3,79 litros/hora (gph) se utilizó N<sub>2</sub>seco como propulsor. Las botellas se recogieron a continuación y se dejaron enfriar a la temperatura ambiente, antes de colocarlas en la máquina de ensayo de la resistencia al rayado.

EJEMPLO 8.-

Una botella de vidrio procedente de la máquina de moldeo, y con superficie a una temperatura de unos 593°C, se roció con una concentración de TiCl<sub>4</sub> al 100%, a razón de 0,25 gph, utilizando un pisto-  
lete AGA. La botella se recoció y luego se enfrió a la temperatura ambiente. El TiCl<sub>4</sub> era un material anhidro al 99,5% con una densidad específica de 1,726, un punto de ebullición de 136,4°C y una viscosidad de 0,85 centipoises a 25°C.

EJEMPLO 9.-

Una emulsión acuosa al 0,2% volumétrico del Ejemplo 2, se roció sobre una botella sin revestir, con un pistolette AGA transversal, a razón de 0,5 gph, mientras la botella se recocía, y la superficie de la misma se encontraba a una temperatura de 98,3 a 149°C.

EJEMPLO 10.-

Una botella revestida de titanio, preparada de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 7, se revistió a continuación con la emulsión al 0,2% de polietileno-oleato de potasio del Ejemplo 2, de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 9.

EJEMPLO 11.-

Se preparó una botella como se indica en el Ejem-



306230

plo 10, excepto que la concentración del titanato de tetra n-alkilo en el n-butanol era de 1:3 partes en volúmen.

EJEMPLO 12.-

5           Se preparó una botella como en el Ejemplo 10, excepto que la concentración del titanato de tetra n-alkilo en el n-butanol, eta de 1:4 partes en volumen.

EJEMPLO 13.-

10           Una botella de cristal recién moldeada, con una temperatura superficial de 593°C, se roció, a razón de 0,5gph, con una solución de 33-1/1% en volumen de titanato de tetraisopropilo (TPT) en alcohol isopropílico al 66-2/3% en volumen, utilizando  
15 N<sub>2</sub> como propulsor. Cuando la botella revestida atravesó el horno de recocido estaba a una temperatura de 13,3 a 149°C y se revistió de nuevo con una emulsión acuosa al 2% de la composición polietileno-oleato de potasio del Ejemplo 2.

20           EJEMPLO 14.-

          Una botella de cristal recién moldeada, se revistió primero con TiCl<sub>4</sub> del modo descrito en el Ejemplo 8, y luego se revistió nuevamente como se describió con la emulsión al 0,2% del Ejemplo 9, siguiendo el mismo procedimiento en él indicado.  
25

EJEMPLO 15.-

          Una botella sin revestir se revistió del modo descrito en el Ejemplo 9, excepto que la emulsión al 0,2% contenía estearato potásico en lugar del oleato potásico.  
30

396230



EJEMPLO 16.-

Una botella de cristal recién moldeada, se roció con titanato de tetra n-butilo, como se describe en el Ejemplo 7, y luego se roció de nuevo con la composición del Ejemplo 15, siguiendo las etapas en él descritas.

EJEMPLO 17.-

Una botella sin revestir se roció, utilizando un pistolete MBC, con una concentración al 0,1% en volumen, de polietileno sin oxidar, de un peso molecular de 2.000 (AC-6) en m-xileno al 99%, mientras la temperatura de la superficie de la botella era de 65,6 a 73,9°C.

EJEMPLO 18

Una botella de cristal recién moldeada, se pulverizó con titanato de tetra n-butilo, como se describe en el Ejemplo 7, pero a razón de 0,5 gph y luego, cuando la temperatura de la botella estaba comprendida entre 65,6 y 76,7°C. se pulverizó de nuevo con la composición de polietileno del Ejemplo 17.

Los valores de la resistencia al rayado de las botellas preparadas del modo descrito en los Ejemplos 7 a 18 inclusive, se indican en la Tabla siguiente:

306230



TABLA III

Datos del rayado en libras

Ensayo a máquina

Después de lavado caústico

	<u>Ejemplo</u>	<u>Revestimiento</u>	<u>Seco</u>	<u>Mojado</u>	<u>Seco</u>	<u>Mojado</u>
5	7	TBT	28	3	7	4
	8	TiCl <sub>4</sub>	10			
	9	Emulsión al 2% del Ejemplo 2	20	10	15	15
10	10	TBT + Emulsión del Ejemplo 9	100	100	100	100
	11	TBT + Emulsión del Ejemplo 9	100	100	100	100
	12	TBT + Emulsión del Ejemplo 9	60	70	35	35
15	13	TPT + Emulsión del Ejemplo 9	100	100	100	100
	14	TiCl <sub>4</sub> + Emulsión del Ejemplo 9	100	100	100	100
20	15	Emulsión del Ej. 2 con estearato potásico en lugar de oleato potásico	20	15	9,5	9,5
	16	TBT + Emulsión del Ejemplo 15	95	85	90	85
25	17	Polietileno (AC-6)	15	10	5	10
	18	TBT + Polietileno del Ejemplo 17	91	95	95	95
	X	Botella sin re- vestir	2	2	2	3
30						



306230

Para los fines de este invento, se ha comprobado que se obtienen resultados excelentes, cuando la cantidad de ester de titanio, tal como titanato de tetrabutilo en el disolvente n-butanol es de alrededor de 1 parte de ester por 2 partes de disolvente, aunque pueden usarse hasta 6 partes de disolvente por cada parte de ester. Sin embargo, las propiedades de resistencia al rayado comunicadas al cristal, se reducen cuando la relación de titanato a disolvente excede de 1:3, como evidencian los resultados del Ejemplo 12 de la Tabla III. Cuando se emplea titanato de tetraisopropilo para el revestimiento final en caliente, se obtienen mejores resultados cuando la relación de titanato a disolvente es de hasta 1:2,5 partes de alcohol isopropílico. Cuando el alcohol disolvente se halla en cantidades superiores, se reducen las propiedades de resistencia al rayado comunicadas a la superficie del cristal. Aunque los titanatos pueden aplicarse en concentraciones del 100% obteniéndose buenos resultados, se prefiere disolver el titanato en un disolvente adecuado, para facilitar el rociado con el mismo. Un perito en la materia, solo precisará realizar los ajustes necesarios en el aparato pulverizador para asegurar la pirolización de una cantidad suficiente de ester para formar sobre la superficie del cristal la capa de óxido de titanio enérgicamente adherente, prácticamente incolora y transparente.

30 Como segundo revestimiento aplicado a la su-

306230



perficie de vidrio revestida de óxido de titanio, pueden usarse distintos polímeros olefínicos , incluyendo polímeros de los alkenos inferiores, tales como etileno, propileno, butileno y análogos. Estos polímeros pueden hallarse en solución en un disolvente apropiado o, con preferencia, se emulsionan en un medio acuoso que contenga un agente emulsionante adecuado para los mismos. De los polímeros olefínicos, el polietileno es el preferido y especialmente el polietileno de bajo peso molecular que tenga un peso molecular medio de alrededor de 1500-5000 y, con preferencia, de 1500-2000. El polietileno AC-6 usado en los Ejemplos 17 y 18, tiene un peso molecular medio de 2.000, un punto de fusión de 103,9 a 107,8°C (medido por el método E 25-51T de la Asociación Americana de Ensayo de Materiales), una dureza de 3 a 5 (medida por el procedimiento D 1.321-55T de la misma), una densidad específica de 0,92 y una viscosidad media a 140°C, de 180 centipoises. El polietileno AC-629 usado en muchos de los Ejemplos anteriores tiene un punto de fusión de 100,6 a 105°C, una dureza de 3 a 6, una densidad específica de 0,93 y una viscosidad de 0,93 centipoises a 140°C. Los peritos en la materia comprenderán la posibilidad de emplear otros polietilenos y polímeros olefínicos, de acuerdo con las enseñanzas de este invento; se trata de que todos estos polímeros olefínicos adecuados queden comprendidos dentro del alcance de este invento.

Como es evidente de los ejemplos anteriores,

306230



al utilizar el tipo preferido de este invento,  
la cantidad de sal de metal alcalino de ácido gra-  
so, tal como palmítico, ezeárico, laúrico, oléico,  
o mezclas de los mismos, o estearato de morfoli-  
5 nio, necesaria como agente de emulsionamiento pa-  
ra el polietileno en la segunda composición de re-  
vestimiento, es muy pequeña. Aunque en la mezcla  
puede haber de 0,2 a 0,5% de la sal aproximada-  
mente, un perito en la materia puede utilizar pro-  
10 porciones superiores o inferiores a éstas, y obtener  
sin embargo del invento los resultados deseados.  
Análogamente, el peso de las ceras de baja densi-  
dad utilizado en los Ejemplos es bastante peque-  
ño y puede ser de 0,1 a 0,6%, aproximadamente, y tam-  
15 poco estos límites han de considerarse como taxa-  
tivos y, en ningún modo, limitan el alcance del  
invento.

Aunque pueden añadirse como un tercer reves-  
timiento a la superficie de cristal que se haya tra-  
20 tado con un compuesto portador de titanio y con la  
sal del ácido graso, polímeros tales como cera de  
polietileno y similares, es preferible y más eco-  
nómico incorporar estos polímeros en la segunda  
composición de revestimiento, como se indica en los  
25 Ejemplos 3, 5 y 6 anteriores. Dado que el baño caus-  
tico afecta evidentemente el revestimiento en el  
que solo se haya aplicado oleato potásico al  $TiO_2$ ,  
y reduce sus propiedades de resistencia al rayado en  
húmedo y en seco, (Ver Tabla I, Ejemplo 6), las bo-  
30 tellas que hayan de someterse a dicho lavado du-

306230

19



rante el tratamiento, por una fábrica de cer-  
vezas, por ejemplo, han de recibir la aplica-  
ción de una capa de polietileno, además de los  
dos revestimientos previos, o bien el polietile-  
5 no puede mezclarse con la segunda composición de  
revestimiento, como se indica en el Ejemplo 3.

Se ha comprobado además que una botella tra-  
tada de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo  
1, y rociada con una solución al 0,25% de una se-  
10 ra de polietileno, oxidada, de bajo peso molecu-  
lar (polietileno AC 629) en meta-xileno, a una tem-  
peratura de 45 a 100°C, con preferencia alrededor  
de 60°C y luego secada, tiene una resistencia de  
85 libras al rayado en seco, y que su resistencia  
15 al rayado, en húmedo es de 80 libras.

Como resulta evidente del Ejemplo 18, Tabla  
III, el polietileno sin oxidar puede también rociar-  
se sobre una superficie de cristal previamente re-  
vestida con óxido de titanio, por pirolisis de un  
20 compuesto que contenga titanio, y con ello se co-  
munica a la superficie de cristal excelentes pro-  
piedades de resistencia al rayado.

De la descripción anterior del invento, se de-  
duce que se comunican excelentes propiedades de re-  
25 sistencia al deterioro a los artículos de cristal,  
tales como recipientes de cristal, por la aplica-  
ción primero de un compuesto que contenga titanio,  
susceptible de pirolizarse para formar óxidos de  
titanio que se adhieran enérgicamente a la super-  
30 ficie de cristal. La aplicación se realiza mien-

706230

13 NOV



tras la supervicie de cristal está a una temperatura superior a la de pirolización del compuesto portador de titanio y, con preferencia, pocos segundos después de que el artículo haya salido de la máquina de moldeo del cristal. Después de formarse la capa de óxido de titanio y mientras el artículo se enfria en el horno de recocido, se rocía sobre la primera capa un segundo revestimiento que contenga un polímero olefínico. Este segundo revestimiento, en la aplicación preferida este invento, es una emulsión acuosa de una mezcla de una cera de polietileno, de bajo peso molecular, parcialmente oxidada, y de un agente emulsionador para la misma. con preferencia una sal de metal alcalino, de un ácido graso, tal como el oleato potásico.

Las botellas resistentes al rayado, revestidas de acuerdo con este invento, se sometieron a la inmersión durante 40 horas, a la temperatura ambiente, en etanol de ensayo 190. El análisis infrarrojo del etanol no acusó la disolución de parte alguna del revestimiento.

De acuerdo con microfotografías electrónicas obtenidas de las superficies de cristal revestidas con titanato de tetra n-butilo y con la emulsión de polietileno y oleato potásico del Ejemplo 2, se estimó que el espesor total de la capa era de 200 a 2000 armstrong. La capa de TBT (realmente los óxidos de titanio formados por pirolisis) aparece en forma de una capa superficial de un es



306239

pesor de alrededor de 60 a 1.100 armstrong, con un  
espesor medio de 150 a 350 armstrong, aproximada-  
mente.

5 Por difracción electrónica, la capa de TBT de  
un cristal revestido con TBT y la emulsión antes ci-  
tada del Ejemplo 2, acusa la presencia de alrededor  
del 90% de material cristalino, mientras que la ca-  
pa de TBT de un cristal revestido solamente con TBT,  
acusa solamente un 20% aproximadamente de material  
10 cristalino. La imagen de difracción de la última ca-  
pa, indica la presencia de  $Ti + SiO_2$ ;  $TiO + SiO_2$ ;  
 $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $TiO_2$  (rutilo);  $SiO_2$ (beta-cristobalita)  
y  $TiO + SiO_2$ (beta-cristobalita).

15 En cristales revestidos con el oleato potási-  
sico en cera de polietileno, "per-se", y con una ca-  
pa de TBT además de la mezcla oleato-cera, las micro-  
fotografías electrónicas acusan que la mezcla oleato-  
cera en ambos cristales tienen aproximadamente los  
mismos tipos y grado de agregación molecular local  
20 u orientación. La observación de secciones anulares  
de muestras de cristal y de cristal mas TBT, con luz  
polarizada, no acusa la presencia de esfuerzos super-  
ficiales. Sin embargo, las muestras de cristal más  
la mezcla oleato-cera, y de cristal mas capa de TBT  
25 mas capa de oleato-cera, parecieron acusar esfuerzos.  
Las diferencias de comportamiento en estas últimas  
muestras, se han observado también. El desprendi-  
miento de la capa de oleato-cera de polietileno de  
la superficie de cristal, dió lugar a la rotura ad-  
30 hesiva en la intercara cristal-revestimiento orgá-

306230



nico. El desprendimiento de la capa oleato-cera de polietileno del cristal mas TBT mas capa oleato-cera, dió lugar al deterioro cohesional de la capa orgánica por encima de la intercara cristal-revestimiento orgánico. Además, el tratamiento de las muestras cristal mas oleato-cera de polietileno con xileno en ebullición durante una hora, elimina prácticamente por completo la capa orgánica. El mismo tratamiento para una muestra de cristal mas TBT mas oleato-cera, da por resultado solamente la eliminación parcial de la capa orgánica.

Aunque este invento se ha descrito en relación con la pirolización de un compuesto que contenga titanio, sobre una superficie de cristal calentada para formar un revestimiento de óxido de titanio, debe tenerse presente que los compuestos que contienen zirconio pueden tambien pirolizarse sobre la superficie de cristal calentada, para formar una primera capa de óxido de zirconio. a continuación, puede rociarse sobre esta superficie de cristal revestido, la solución, dispersión o emulsión de polietileno, mientras la superficie se encuentra a una temperatura de 10 a 232°C, y con preferencia de entre 93,3 y 149°C, para formar sobre la superficie de cristal, un revestimiento resistente al rayado, delgado, inferior a 1 micron, transparente y prácticamente incoloro. Entre los compuestos que contienen zirconio preferidos, figuran los zirconatos alkílicos, especialmente los que tienen hasta alrededor de 8 átomos de carbono en el grupo al-

306230



kilo, y los tetrahaluros de zirconio.

Para los fines de este invento, además de los compuestos de titanio y de zirconio antes mencionados, son también adecuados los compuestos que  
5 contengan estaño y vanadio, susceptibles de pirolizarse al estado de sus óxidos. Entre los compuestos de estaño adecuados figuran las sales estánicas, incluyendo los haluros estánicos. tales como el cloruro estánico, y las sales estannosas incluyendo los haluros estannosos, tales como el cloruro estannoso; Las sales estannosas de ácidos monocarboxílicos que contengan hasta alrededor de 18 átomos de carbono por molécula, y especialmente las de los ácidos grasos, tales como el oleato estannoso, el estearato estannoso, y el palmitato estannoso. Son también útiles las sales estannosas de ácidos nafténicos, y de otros ácidos orgánicos. Se ha comprobado incluso que las sales estannosas, "per se", proporcionan excelentes propiedades de resistencia al rayado a las superficies de cristal, cuando se aplican durante el tratamiento térmico final, sin necesidad de aplicar un segundo revestimiento por la etapa de tratamiento frío final. Sin embargo, los resultados son mejores cuando sobre la botella tratada con sal estannosa existe la segunda  
25 capa.

Aunque los polímeros olefínicos, tales como el polietileno, el polipropileno y similares, de bajo peso molecular, constituyen los segundos revestimientos preferidos, se obtienen también buenos  
30

305230



nos resultados cuando la segunda capa aplicada en el proceso de tratamiento frío final, es un poliuretano, o sea, una mezcla de ingredientes susceptible de aplicarse a la superficie de la botella, y que al curarse forma una capa de poliuretano. Puede usarse cualquiera de los poliésteres o poliéteres u otros polioles, con cualquiera de los poliisocianatos orgánicos bien conocidos, para formar la composición de revestimiento pre-polímero, para la capa de poliuretano. Se han utilizado revestimientos de poliestireno sobre botellas revestidas con titanio, y han proporcionado excelentes resultados igual que los compuestos orgánicos de aminas, tales como las sales de ácido acético de N-alkilamina, en las que el grupo alquilo tiene 15 o 17 átomos de carbono. En la Tabla IV siguiente, se indican ejemplos representativos de los compuestos y composiciones de las capas primera y segunda.

EJEMPLO 19.

Una botella de cristal recién moldeada, se roció por medio de un pulverizador múltiple, con una solución n-butanólica de titanato de tetra n-butilo que contenía 1/3 en volumen de titanato, a razón de 0,5 gph, mientras la superficie de la botella se encontraba, aproximadamente, a 649°C. La botella se hizo pasar a continuación a través de un horno de recocido y mientras la temperatura de la misma estaba comprendida entre 93,3 y 149°C, se roció por medio de un pistolete de pulverización

306230

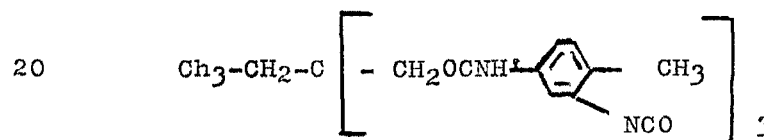


transversal AGA, con una solución al 0,5% de una  
 sal de ácido acético de N-Alkil amina, en la que  
 el alkilo contenía 17 átomos de carbono. La bo-  
 tella se permitió que se enfriara a la tempera-  
 5 tura ambiente, a continuación.

EJEMPLO 20.-

Una botella de cristal recién moldeada, se  
 trató primero con titanato de tetrabutilo, del mo-  
 do descrito en el Ejemplo 19, y luego se roció a  
 10 mano con una solución al 5% de un prepolímero de  
 uretano en un disolvente orgánico constituido por  
 50% de tolueno y 50% de acetato de 2-etoxi-etileno,  
 y la botella se sometió durante 15 minutos a una  
 temperatura de 46,1°C.

15 El uretano estaba constituido por 2,5 partes  
 de Multron R-12, que es un poliéster que contiene  
 varios grupos hidroxilo por molécula, y 2,5 par-  
 tes de Mondur CB-75, que tiene la fórmula



EJEMPLO 21.

Una botella de cristal recién moldeada, con  
 su superficie a una temperatura de unos 693°C, se  
 25 roció, por medio de un pulverizador múltiple, con  
 acetato de estaño dibutilo y, mientras la botella  
 atravesaba el hornomde recocido y se hallaba a una  
 temperatura de 93,3 a 149°C, se roció con una emul-  
 sión acuosa de polietileno y de acuerdo con el pro-  
 30 ceso descrito en el Ejemplo 9 anterior.

306230



Se realizaron nuevos ensayos en los que el compuesto aplicado a la superficie de cristal en el tratamiento caliente final, era (1)  $\text{SnCl}_4$  en esencia o con trazas de  $\text{SbCl}_3$ ; (2) oleato estannoso; (3) cloruro estannoso; (4) vanadato de tri-n-butilo, etc. y el aplicado al final del tratamiento en frio era la emulsion de polietileno del Ejemplo 9, u otros revestimientos.

La resistencia al rayado de las botellas tratadas de acuerdo con los Ejemplos 19-21 inclusive, y con otros revestimientos, se indica en la Tabla siguiente:

TABLA IV

Datos del rayado en libras

15

Ensayo a máquina

Después del lavado

Caustico

<u>Ejemplo</u>	<u>Revestimiento</u>	<u>Seco</u>	<u>Mojado</u>	<u>Seco</u>	<u>Mojado</u>
19	TBT + sal de ácido acético de N-alkil amina	105	95	60	95
20	TBT + poliuretano	100	100	100	85
21	Acetato de estaño dibutilo + emulsion de polietileno del Ejemplo 9	95	95	95	95
22	$\text{SnCl}_4$ + emulsión de polietileno del Ejemplo 9	95	95	95	95
23	$\text{SnCl}_4$ + trazas de				



36230

		SbCl <sub>3</sub> + emulsión				
		de polietileno				
		del Ejemplo 9	95	95	95	95
24		Oletato estanno-				
5		so (1:2 en isopro-				
		panol) + emulsión				
		de polietileno				
		del Ejemplo 9	150	150	--	--
25		SnCl <sub>2</sub> (22% en al-				
10		cohol isopropíli-				
		co) + emulsión del				
		polietileno del				
		Ejemplo 9	100	100	100	100
26		Vanadato de tri-n				
15		-butilo + emulsión				
		de polietileno del				
		Ejemplo 9	95	--	--	--

Los solicitantes no pueden explicar satisfac-

20 toriamente por qué los revestimientos obtenidos de

acuerdo con el invento proporcionan resultados tan

inesperados, especialmente cuando otros compuestos

orgánicos incluyendo el silicato de etilo, el bo-

25 rato de metilo, el borato de butilo, el borato de

isopropilo, la trimetoxiboroxina, el hidróxido co-

loidal de aluminio, la sílice coloidal y similares,

al rociarse sobre las superficies calientes de las

botellas, de igual modo que los compuestos de ti-

tanio, no proporcionan resistencia satisfactoria

30 alguna al rayado, ni propiedades de resistencia al

306230



roce, a las superficies de cristal tratadas. Aun cuando las superficies revestidas con estos compuestos se revistieran luego con la composición y por el método descritos en el Ejemplo 2 anterior, las propiedades en húmedo y en seco, al medirlas, no fueron satisfactorias y resultaron especialmente insatisfactorias al medirlas después del tratamiento de lavado caústico.

N O T A

10 Se reivindican como propios y nuevos para que sean objeto de una Patente de Invención en España, por veinte años, reivindicándose la prioridad de la Patente depositada en Estados Unidos el 27 de Marzo de 1.964 bajo el nº 355.252, y la Patente de-  
15 positada en Noruega el 13 de Abril de 1.964 bajo el nº 152.806, los puntos siguientes:

1.- Procedimiento para hacer resistentes a la abrasión las superficies de cristal, caracterizado por tratarse éstas con un compuesto que contenga titanio, zirconio, estaño o vanadio, susceptible de pirolizarse para formar óxidos de metal sobre la superficie de cristal, mientras ésta se halla a una temperatura por lo menos tan elevada como la de pirolización de dicho compuesto, por enfriar la superficie tratada, a una temperatura de 232°C y por rociar sobre dicha superficie todavía calentada, un polímero de olefina, o un poliuretano, o un poliestireno, o una sal de ácido acético de N-alkil amina, en una cantidad suficiente para formar sobre la mencionada superficie una capa delgada, energicamente

20  
25  
30



306230

adherente, transparente, prácticamente incolora.

2.- Procedimiento para hacer resistentes a la  
abrasión las superficies de cristal, según se ha de-  
finido en la reivindicación 1, en el que dicho po-  
5 límero de olefina es un polímero de un alkeno in-  
ferior.

3.- Procedimiento para hacer resistentes a la  
abrasión las superficies de cristal, según se ha de-  
finido en las reivindicaciones 1 y 2, en el que di-  
10 cho polímero de olefina es un polietileno.

4.- Procedimiento para hacer resistentes a la  
abrasión las superficies de cristal, según se ha de-  
finido en las reivindicaciones 1 á 3, en el que di-  
cho polímero de olefina es una cara de polietileno  
15 de bajo peso molecular.

5.- Procedimiento para hacer resistentes a la  
abrasión las superficies de cristal, según se ha de-  
finido en las reivindicaciones 1 á 4, en el que el  
compuesto que contiene titanio, es un titanato de  
20 alkilo.

6.- Procedimiento para hacer resistentes a la  
abrasión las superficies de cristal, según se ha de-  
finido en la reivindicación 5, en el que dicho tita-  
nato de alkilo es titanato de tetrabutilo.

7.- Procedimiento para hacer resistentes a la  
abrasión las superficies de cristal, según se ha de-  
finido en la reivindicación 5, en el que dicho tita-  
nato de alkilo es titanato de tetraisopropilo.

8.- Procedimiento para hacer resistentes a la  
30 abrasión las superficies de cristal, según se ha de-



306230

finido en las reivindicaciones 1 á 4, en el que el compuesto que contiene titanio es tetrahaluro de titanio.

5 9.- Procedimiento para hacer resistentes a la abrasión las superficies de cristal, según se ha definido en las reivindicaciones 1 á 4, en el que el compuesto que contiene zirconio es un zirconato de alquilo.

10 10.- Procedimiento para hacer resistentes a la abrasión las superficies de cristal, según se ha definido en las reivindicaciones 1 á 4, en el que el compuesto que contiene estaño es una sal estánnica o estannosa.

15 11.- Procedimiento para hacer resistentes a la abrasión las superficies de cristal, según se ha definido en la reivindicación 10, en el que dicho compuesto que contiene estaño es un haluro estánnico, haluro estannoso o una sal estannosa de un ácido monocarbósílico que contengahasta 18 átomos de carbono por molécula.

20 12.- Procedimiento para hacer resistentes a la abrasión las superficies de cristal, según se ha definido en la reivindicación 11, en el que el compuesto que contiene estaño es cloruro estánnico, cloruro estannoso, oleato estannoso, estearato estannoso o palmitato estannoso.

25 13.- Procedimiento para hacer resistentes a la abrasión las superficies de cristal, según se ha definido en las reivindicaciones 1 á 4, en el que el compuesto que contiene vanadio es vanadato de tri-n-  
30

306230



butilo.

14.- Procedimiento para hacer resistentes a la  
abrasión las superficies de cristal, según se ha de-  
finido en las reivindicaciones 1 á 13, en el que la  
5 temperatura del cristal mientras se trata con el com-  
puesto que contiene metal, es de 371 a 704°C.

15.- Procedimiento para hacer resistentes a la  
abrasión las superficies de cristal, según se ha de-  
finido en las reivindicaciones 1 á 13, en el que la  
10 temperatura del cristal mientras se trata con el  
compuesto que contiene metal, es de 482 a 649°C.

16.- Procedimiento para hacer resistentes a la  
abrasión las superficies de cristal, según se ha de-  
finido en las reivindicaciones 1 á 15, en el que la  
15 temperatura del cristal es de 65,6 a 232°C, al apli-  
car la mismo la segunda capa.

17.- Procedimiento para hacer resistentes a la  
abrasión las superficies de cristal, según se ha de-  
finido en las reivindicaciones 1 á 16, en el que el  
20 revestimiento formado sobre la superficie del cris-  
tal tiene un espesor inferior a 1 micron.

18.- Procedimiento para hacer resistentes a la  
abrasión las superficies de cristal, según se ha de-  
finido en las reivindicaciones 3 y 4, en el que di-  
25 cho polietileno es una emulsión acuosa y contiene,  
como agente emulsionador para el polietileno, una  
sal demetal alcalino de un ácido graso.

19.- Procedimiento para hacer resistentes a la  
abrasión las superficies de cristal, según se ha de-  
30 finido en la reivindicación 18, en el que dicha sal



306230

de metal alcalino de un ácido graso es oleato potásico.

20- Procedimiento para hacer resistentes a la abrasión las superficies de cristal, según se ha definido en la reivindicación 5, en el que el mencionado titanato de alkilo se halla presente en un disolvente para el mismo, en una proporción de 1 parte de titanato hasta alrededor de 3 partes de disolvente en volúmen.

21.- Procedimiento para hacer resistentes a la abrasión las superficies de cristal, según se ha definido en la reivindicación 4, en el que dicha cera de polietileno se halla presente en la mencionada emulsión acuosa, en una proporción de 0,1 a 0,6%, aproximadamente, en peso.

22.- Procedimiento para hacer resistentes a la abrasión las superficies de cristal, caracterizada por tratar éstas con una sa, estannosa pirolizable para formar óxidos de metal, mientras dicha superficie se encuentra a una temperatura por lo menos tan elevada como la de pirolización de la sal estannosa, y para enfriar luego dicha superficie, que tiene sobre ella una capa delgada, enérgicamente adherente, transparente y prácticamente incolora, de óxido metálico.

23.- Procedimiento para hacer resistentes a la abrasión las superficies de cristal, según se ha definido en la reivindicación 22, en el que la sal estannosa citada es una sal de un ácido orgánico.

24.- Procedimiento para hacer resistentes a la

30023

9 NOV



abrasión las superficies de cristal, según se ha definido en la reivindicación 22, en el que dicha sal estannosa es una sal de un ácido monocarboxílico que tiene hasta 18 átomos de carbono por molécula.

5           25.- Procedimiento para hacer resistentes a la abrasión las superficies de cristal, según se ha definido en la reivindicación 22, en el que dicha sal estannosa es cloruro estannoso, oleato estannoso, estearato estannoso o palmitato estannoso.

10           26.- PROCEDIMIENTO PARA HACER RESISTENTES A LA ABRASION LAS SUPERFICIES DE CRISTAL.

Todo conforme se describe en la memoria que antecede, se ilustra como ejemplo de ejecución en los planos unidos a ella y se reivindica en su Nota.

15           Esta memoria consta de treinta y ocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara y planos que la acompañan.

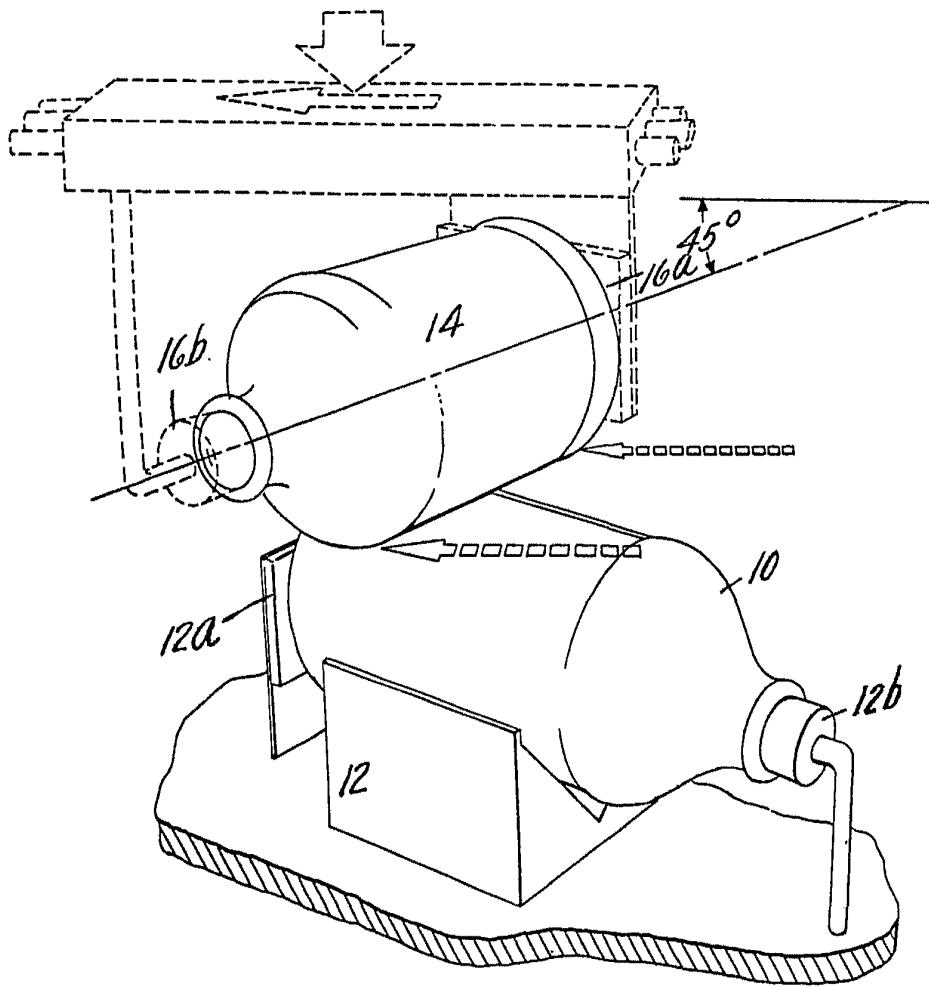
Madrid, 19 de Noviembre de 1.964

OWENS-ILLINOIS GLASS COMPANY

P. A.  
ERNESTO BOTELLA MONTOYA  
P. A.

3 06230

19



ESCALA VARIABLE

Madrid 19. No. 1904

P. A.

ERNESTO BOTELLA MONTOLYA  
P. P.