



337162

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 22 de febrero de 1.967, con el núm. 337.162

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de OWENS-ILLINOIS, INC, entidad norteamericana,
establecida en Toledo, Ohio, Estados Unidos de América,
por:

" PROCEDIMIENTO PARA TRATAR UN ARTICULO COMPUESTO POR
UN VIDRIO INORGANICO QUE CONTIENE IONES DE UN METAL
ALCALINO "

5 La presente invención se refiere a un procedi-
miento para tratar artículos de vidrio, incluyendo compo-
nentes de vidrio para artículos, para perfeccionar la re-
sistencia de los artículos de vidrio, y también se refiere
a los artículos resultantes del tratamiento por este pro-
cedimiento. La presente invención se refiere especialmente



a un procedimiento para tratar vidrio de silicato, compuesto por sílice y óxido u óxidos de metal alcalino, con o sin uno o más de otros constituyentes compatibles, tales como óxidos de metal alcalinotérreo, alúmina, óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de boro, óxidos coloradores del vidrio, tal como óxidos de hierro, cobalto, níquel, manganeso, cromo y vanadio, y agentes de afinado, y también se refiere especialmente al artículo de vidrio de silicato resultante del tratamiento por el presente procedimiento.

Tal como aquí se usa, el término "vidrio" significa aquellos vidrios inorgánicos que (1) no son cristalizables de forma controlable, y por tanto se pueden desvitrificar, según se usa normalmente el término, para formar material cristalino, usualmente en una matriz de un vidrio que tiene una composición determinada por la composición inicial y por la composición del material cristalino; (2) son cristalizados de forma controlable por tratamiento térmico; o (3) han sido cristalizados de forma controlable por un tratamiento térmico. El vidrio que es cristizable de forma controlable es denominado corrientemente composición de vidrio cristizable térmicamente. Un vidrio cristalizado es denominado corrientemente vidrio cerámico.

Como se describe en detalle más adelante, muchos tipos de vidrios de silicato, incluyendo vidrios cerámicos, que contienen iones de metal alcalino, han sido tratados a una temperatura elevada, por contacto con una sal inorgánica de metal alcalino, para intercambiar iones alcalinos de una porción superficial del vidrio por iones



de metal alcalino de la sal inorgánica. El procedimiento usual es una inmersión del vidrio en un baño fundido de sal inorgánica de metal alcalino, o de una mezcla de la sal inorgánica de metal alcalino con otras sales inorgánicas. El tiempo de inmersión es el suficiente para provocar este intercambio solo en una capa superficial del artículo de vidrio. Los iones litio de un vidrio han sido intercambiados alternativamente con iones sodio y potasio, en baños de sal inorgánica fundida. Los iones sodio del vidrio han sido intercambiados con litio y potasio de baños de sal fundida que contienen sales inorgánicas de litio y potasio.

Los iones de metal alcalino tienen diámetros iónicos diferentes, como puede verse en la página 900 de la 3ª edición de la Enciclopedia científica Van Nostrand, publicada en 1958 por D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, N.J. El ión litio es el que tiene el menor diámetro iónico. Los diámetros iónicos de los otros iones de metal alcalino están en el orden siguiente: sodio, potasio, rubidio y cesio, teniendo el cesio el mayor diámetro iónico.

Cuando un ión más grande de metal alcalino reemplaza a un ión más pequeño de metal alcalino en la capa superficial del vidrio, a una temperatura menor que el punto de tensión del vidrio, la capa superficial tiene entonces una tensión de compresión. Aparentemente, los iones más grandes intentan ocupar los espacios, más pequeños, anteriormente ocupados por los iones menores de metal alcalino, creando así la tensión de compresión en la capa superficial. Debido a que la temperatura del vidrio



está por debajo del punto de tensión, la estructura del vidrio no puede reajustarse para eliminar la tensión.

5 Cuando un ión más pequeño de metal alcalino reemplaza a un ión más grande de metal alcalino en la capa superficial del vidrio, el coeficiente de expansión de la -
capa superficial cambiará a un valor más bajo que el de la parte interior del artículo de vidrio, con el resultado de que la capa superficial tiene una tensión de compresión. Este intercambio de iones se puede efectuar a una
10 temperatura por debajo del punto de tensión o a una temperatura por encima del punto de tensión, pero por debajo del punto de ablandamiento del vidrio. Cuando el procedimiento de intercambio de iones se efectúa por debajo del punto de tensión, para reemplazar un ión más grande de -
15 metal alcalino, del vidrio, por un ión más pequeño de metal alcalino, el artículo, después del intercambio real, es calentado hasta una temperatura lo suficientemente por encima del punto de tensión para eliminar las grietas diminutas, que reducen la resistencia, que se forman durante el tratamiento de intercambio de iones, debido a la -
20 diferencia de coeficientes de expansión entre la capa interior y la superficial. Así, la tensión y la resultante resistencia perfeccionada del producto final serán debidas a la diferencia de composición. Cuando por intercambio de iones se obtiene una capa superficial que tiene
25 un coeficiente de expansión sustancialmente menor que el del vidrio interior, el intercambio de iones se efectúa lo más cerca posible del punto de tensión, pero aún por debajo del mismo, para evitar la creación de grietas sustanciales que no serían eliminadas por el posterior calen
30



tamiento a una temperatura por encima del punto de tensión.

5 S.S. Kistler, en un artículo en el Journal of -
the American Ceramic Society, 45, nº 2, págs. 59-68. y la
Research Corp. en la patente británica nº 917.388, descri-
ben un procedimiento de intercambio de iones. La patente
británica menciona las siguientes sales inorgánicas espe-
cíficas de metal alcalino que son adecuadas: NaNO_3 , KSCN ,
 KNO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, RbNO_3 . Estas sales se usan en forma fundida
o como solución en un disolvente orgánico no acuoso, ioni-
10 zador, por ejemplo acetamida. Como se describe en la paten-
te británica nº 917.388, el procedimiento comprende sumer-
gir el vidrio en un baño de fluido sustancialmente anhi-
dro, que contiene iones de metal alcalino que tienen un -
diámetro iónico mayor que el diámetro iónico de los iones
15 de metal alcalino contenidos en el vidrio, a una tempera-
tura no mayor del punto de tensión del vidrio, hasta que
una porción sustancial de los iones de metal alcalino de
la capa superficial del vidrio han sido reemplazados por
iones de metal alcalino de mayor diámetro iónico.

20 Se dice que el baño líquido, en forma de sal -
fundida o como solución de sal en un disolvente no acuoso
ionizador, se mantiene a una temperatura lo suficientemen-
te alta para que haya intercambio de iones en un tiempo
razonable, y se vuelve a decir que no es mayor que el -
25 punto de tensión del vidrio (aproximadamente 470°C) para
el caso del vidrio ordinario de óxido sódico-cal. En el
ejemplo ilustrativo se usó nitrato potásico fundido, a
 350°C , durante aproximadamente 16 horas de inmersión del
vidrio.

30

La memoria descriptiva de la patente británica

15.4.67



nº 1.010.164, publicada el 17 de noviembre de 1965, describe un procedimiento para tratar un vidrio de óxido sódico-cal, para perfeccionar la resistencia por intercambio de iones, usando una temperatura mayor que la realmente -
5 usada en el ejemplo ilustrativo presentado en la patente británica nº 917.388. El procedimiento de aquella memoria descriptiva británica usa una sal potásica de tratamiento fundida. El intercambio de iones se efectúa con la sal a una temperatura de al menos aproximadamente 470°C.

10 La mayoría de los ejemplos del procedimiento - de intercambio de iones de la memoria descriptiva británica nº 1.010.164, usan una temperatura de 510°C durante - aproximadamente 15 min de inmersión. En algunos ejemplos se usó una temperatura mayor que 510°C, específicamente
15 566°C, pero en este caso el vidrio fué sumergido en la sal fundida a esta temperatura durante solo de unos pocos segundos hasta 1 min, seguido por tratamiento térmico a 510°C, durante aproximadamente 15 min, fuera del baño fundido. En vez de sumergir el artículo de vidrio en la sal
20 potásica fundida, la memoria descriptiva británica nº - 1.010.164 sugiere además el contacto de la sal potásica con la superficie del vidrio depositando la sal sobre la superficie del vidrio, antes de elevar la temperatura de
ambos hasta la temperatura elevada requerida para el intercambio de iones. Evidentemente, a la temperatura de -
25 tratamiento la sal está en forma fundida. Un método alternativo también expuesto hace fluir la sal fundida sobre la superficie del vidrio, mientras se mantienen ambas a la temperatura de tratamiento.

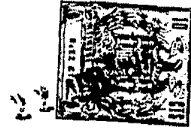
30 En los ejemplos de la memoria descriptiva britá



5 nica nº 1.010.164 se usa vidrio de placas pulido. Según -
la pág. 17 del libro de E.B. Shand titulado "Glass Engi-
neering Handbook" (Manual de ingeniería del vidrio), 2ª
edición, publicado en 1958 por McGraw-Hill Book Company,
Inc., New York, N.Y., el vidrio comercial de placas tiene
un punto de tensión de 510°C. Por tanto, es de suponer
que los ejemplos del procedimiento de intercambio de io-
nes de la memoria descriptiva británica nº 1.010.164 es-
tán por debajo del punto de tensión del vidrio usado, aún
10 cuando en la memoria descriptiva se enseña el uso de mayo-
res temperaturas para el tratamiento de intercambio de -
iones con sal potásica fundida. La memoria descriptiva -
británica estuvo disponible después de la preparación de
la presente invención, pero dice estar basada en una so-
15 licitud de patente de los EE.UU. que tiene una fecha de
presentación en 1962.

En la patente EE.UU. nº 2.779.136 se relacionan
diversas sales de metal alcalino para su uso, en forma -
fundida, para intercambiar iones con iones de metal alca-
20 lino de un vidrio. Solo dos de ellas son sales de ácido
inorgánico y litio. Se usan solas, es decir, sin mezclar
con otras sales de metal alcalino. Estas dos sales requie-
ren el uso de temperaturas sustancialmente más altas, debi-
do a sus mayores puntos de fusión. Los puntos de fusión
son reducidos mezclando tales sales con otras sales de -
25 metal alcalino o sales de metal alcalinotérreo. Aún en -
tales casos, las temperaturas que se han usado para el -
intercambio de iones con sal fundida son sustancialmente
altas, lo que es de suponer que es debido a los altos -
30 puntos de fusión de tales mezclas.

337162



Algunas sales fundidas de metal alcalino , tal como el nitrato potásico, son peligrosas cuando se usan con una temperatura de la sal mayor que 399°C, debido a que pueden descomponerse espontáneamente. Además, las sales nitrato metálico, tal como nitrato potásico, a temperaturas tan altas, reaccionan muy enérgicamente con material orgánico. En la manufactura de algunos artículos de vidrio, tal como recipientes de vidrio, se usan moldes. Estos moldes son lubricados periódicamente por pulverización de materiales hidrocarbonados. A no ser que tal material sea eliminado de la superficie del vidrio antes del contacto con el nitrato potásico fundido, para el tratamiento de intercambio de iones, puede tener lugar una reacción enérgica. No es factible la eliminación de tal material orgánico de la superficie exterior de un recipiente de vidrio, inmediatamente después de sacarlo del molde, debido a que la temperatura del recipiente es una temperatura muy alta. Además, el recipiente ha de ser sometido a un tratamiento de recocido antes de ser enfriado hasta la temperatura ambiente, o hasta una temperatura moderada a la que se pueda eliminar el material orgánico por lavado.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para tratar un artículo de vidrio, en el que se usa una sal de metal alcalino como medio de intercambio de iones, pero no se requiere que la sal de metal alcalino, sola o mezclada con otras sales, esté en forma fundida para reemplazar a otro ión de metal alcalino de la capa superficial del vidrio.

Otro objeto de la invención es proporcionar un



procedimiento para tratar vidrio, en el que se usa un medio de intercambio de iones que es líquido, para facilidad de aplicación a temperatura ambiente o a una temperatura moderadamente elevada, pero cuya composición cambia debido a la evaporación de uno o más componentes líquidos, para proporcionar una película sólida sobre la superficie de vidrio, a la temperatura elevada usada para intercambiar un ión de metal alcalino del medio con otro ión de metal alcalino de la capa superficial del vidrio.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para reforzar el vidrio sin perjudicar a su aspecto físico, donde se aplica un revestimiento sólido de una sal intercambiadora de iones, mediante evaporación de agua de una solución acuosa concentrada de la sal intercambiadora de iones en las proximidades del artículo a tratar, para depositar un revestimiento uniforme sobre el vidrio.

Aún otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para tratar vidrio en forma de artículo, donde un artículo de vidrio recientemente formado, caliente, antes de ser recocido, se puede poner en contacto con un medio fluido intercambiador de iones, para proporcionar una sal de metal alcalino sobre el vidrio, en forma de película, en la zona superficial deseada, de manera que la superficie puede ser sometida a intercambio de iones entre los iones de metal alcalino de la sal y los iones de metal alcalino del vidrio, durante el recocido del artículo de vidrio a temperaturas que son mayores que el punto de tensión del vidrio.

Otro objeto de la invención es proporcionar un



procedimiento para tratar un artículo de vidrio, por intercambio de iones entre un ión de metal alcalino del vidrio, en una capa superficial, y un ión de metal alcalino de un medio de tratamiento, el cual permite usar un periodo de tiempo de tratamiento más corto, y a una temperatura más alta que la usada con sales fundidas de metal alcalino.

Otro objeto es proporcionar un método económico para reforzar composiciones de vidrio que contienen óxido sódico, mediante un procedimiento de intercambio de potasio por sodio, utilizando soluciones acuosas de ortofosfato ácido dipotásico.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método nuevo y práctico para poner en contacto una fuente de ión potásico con un vidrio que contiene óxido sódico, con el fin de reforzar el vidrio por un procedimiento de intercambio de iones.

Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para atemperar químicamente un vidrio ordinario de óxido sódico-cal-sílice, durante el ciclo de recocido, con un medio de intercambio de iones que refuerza significativamente al artículo de vidrio acabado, sin perjudicar a su aspecto físico.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un artículo de vidrio obtenido por el procedimiento de la invención.

Otros objetos y ventajas de la invención serán evidentes por la descripción siguiente de la invención.

En términos generales, se puede decir que el procedimiento de la presente invención comprende: (1) for



mar sobre al menos una zona de una superficie de un artículo de vidrio, que contiene al menos aproximadamente 2%, preferiblemente al menos aproximadamente 5% en peso de un metal alcalino que ha de ser al menos parcialmente reemplazado, expresado como equivalente molar de óxido -
5 sódico (Na_2O), una capa sustancialmente continua de un material consistente esencialmente en una sal de un metal alcalino diferente; (2) mantener dicha zona superficial y dicha capa de material a una temperatura elevada y durante un periodo de tiempo tales que solo algo de dicho metal alcalino del vidrio, de la capa superficial del vidrio, sea intercambiado con un metal alcalino diferente, para proporcionar una tensión de compresión en dicha capa superficial del vidrio, en dicha zona; y (3) enfriar el artículo de vidrio hasta una temperatura a la que no tenga lugar dicho intercambio, siendo sólidas a dicha temperatura elevada dicha capa de material y dicha sal de metal -
15 alcalino que está en ella, y siendo separables de dicho vidrio después del tratamiento a temperatura elevada, con ácido nítrico diluido. La sal de metal alcalino, o mezcla de estas sales, constituye al menos el 90% en peso de dicha capa de material formado sobre el vidrio. Preferiblemente, la sal de metal alcalino es una sal, tal como carbonato, que sea alcalina en agua, y que se usa sola o con
20 otra sal de metal alcalino, y en este caso puede constituir sustancialmente menos que el 90% en peso de la capa de material, cuando la relación molar entre carbonato de metal alcalino y otra sal de aquel metal alcalino es al menos igual a aproximadamente 1:5.

30 La capa de material se puede eliminar antes de



o después de terminar la etapa de enfriamiento. En la realización en que la temperatura elevada usada está por encima del punto de tensión, especialmente aproximadamente en o por encima del punto de recocido, se puede comunicar al vidrio más resistencia por atemperación térmica, que es un procedimiento bien conocido en la técnica, y que implica dirigir un aire sustancialmente más frío contra la superficie del vidrio caliente, para enfriar rápidamente la capa superficial, proporcionando así una tensión de compresión en la capa, con tensión de tracción en el interior del artículo de vidrio. Esta tensión suplementará a la proporcionada por el tratamiento de intercambio de iones a la temperatura elevada.

La temperatura elevada mantenida en este procedimiento para el intercambio de iones es, como máximo, de aproximadamente 50°C por encima del punto de recocido del vidrio concreto que se esté tratando, si el vidrio es distinto del vidrio cerámico, que no tiene temperatura de recocido, según se define este término. En el caso del vidrio cerámico, la máxima temperatura que se mantiene para el intercambio de iones es de aproximadamente 750°C. La máxima temperatura elevada preferida es el punto de recocido del vidrio que se esté tratando por el procedimiento de la invención. La temperatura elevada a que la capa de material, que contiene sal de metal alcalino, y el artículo de vidrio sobre el cual se forma, son mantenidos a una temperatura elevada, como se ha mencionado antes, que es usualmente una temperatura elevada de al menos aproximadamente 200°C, pero preferiblemente es una temperatura igual a o por encima del punto de tensión del vidrio



que se está tratando. Cuando el metal alcalino del vidrio es más grande, la temperatura está necesariamente por encima del punto de tensión, como se describe más adelante. Se prefiere especialmente que esta temperatura elevada -
 5 esté entre el punto de recocido del vidrio que se esté usando y una temperatura de 50°C por debajo de la temperatura de recocido.

La capa y la sal de metal alcalino son tales que ninguna funde ni se descompone a o por debajo de la temperatura elevada usada, y ni la capa ni la sal funden
 10 ni se descomponen a una temperatura de 425°C. El metal alcalino de la sal es preferiblemente un metal alcalino que esté inmediatamente adyacente a dicho metal alcalino del vidrio, en la disposición de los metales alcalinos como grupo I de la tabla periódica de los elementos.
 15

Quando el metal alcalino del vidrio tiene un radio atómico mayor que el metal alcalino diferente de la sal, la temperatura elevada del procedimiento está por encima del punto de tensión del vidrio que se esté usando,,
 20 para evitar la formación de una capa superficial que se agrietará y separará del cuerpo principal del artículo de vidrio, por ejemplo cuando el sodio del vidrio es reemplazado por litio de una capa de sal que contiene litio que está sobre la superficie del vidrio.

Quando el metal alcalino del vidrio tiene un radio atómico menor que el metal alcalino diferente de la sal, la temperatura elevada puede estar por debajo del punto de tensión del vidrio, pero preferiblemente es al menos igual al punto de tensión del vidrio que se esté usando, y se prefiere especialmente que la temperatura -
 25
 30

15.4.67



elevada sea aproximadamente igual, pero no mayor, que el punto de recocido del vidrio que se esté usando.

5 El periodo de tiempo durante el que la capa y la zona del artículo de vidrio se mantienen a la temperatura elevada depende de diversos factores, tales como:

(1) la composición del vidrio, incluyendo el metal alcali-
no concreto de la capa superficial; (2) la sal del metal
alcalino diferente, incluyendo la naturaleza del anión
de la sal, que los metales alcalinos del vidrio y de la
10 sal estén inmediatamente adyacentes (según se ha definido
antes), y que el metal alcalino del vidrio tenga un radio
iónico menor o mayor; (3) la temperatura elevada usada,
incluyendo que esta temperatura sea (a) menor que el pun-
to de tensión o (b) igual a o mayor que el punto de ten-
15 sión; (4) la profundidad deseada para la tensión de com-
presión a obtener por el procedimiento; y (5) que la sal
o mezcla de sales, en la porción más alta del intervalo
de temperaturas elevadas, corroa a las superficies de vi-
drio, y que tal corrosión sea deseada, o haya de ser evi-
20 tadas o reducida al mínimo.

Así, el tiempo puede estar comprendido entre unos pocos segundos y varios minutos, a temperaturas pró-
ximas a 760°C para el vidrio cerámico, o a una temperatu-
ra aproximadamente 55°C mayor que el punto de recocido,
25 como máximo, para los otros tipos de vidrios. Cuando la
temperatura para el intercambio de iones está comprendi-
da entre el punto de tensión y aproximadamente el punto
de recocido del vidrio que se esté usando, el tiempo puede
estar comprendido entre unos pocos minutos y aproximadamen-
30 te unas pocas horas, y el tiempo varía inversamente con



la temperatura. A aproximadamente la temperatura de reco-
cido, el tiempo es preferiblemente mayor que 5 min y menor
que 30 min. Cuando la temperatura es menor que el punto
de tensión del vidrio que se esté tratando, el tiempo es-
5 tá comprendido entre aproximadamente media hora y aproxi-
madamente 24 horas, variando también inversamente el tiem-
po con la temperatura. Usualmente se emplean periodos de
tiempo comprendidos entre aproximadamente 5 min y aproxi-
madamente 4 horas.

10 En el procedimiento de la invención, la capa
de material que consistente esencialmente en la sal de me-
tal alcalino diferente se puede formar sobre la zona del
artículo de vidrio por cualquiera de numerosas técnicas.-
Por ejemplo, esta capa se puede formar pulverizando sobre
15 esta zona superficial del artículo de vidrio un fluido,
tal como una corriente líquida o una pulverización de go-
titas líquidas en una corriente gaseosa, que sea una mez-
cla que contiene la sal de metal alcalino y un líquido tal
como agua, un material orgánico, y mezclas compatibles de
20 ellos. El material orgánico es líquido a la temperatura -
a que se pulveriza la mezcla sobre la superficie de vi-
drio.

El material orgánico, cuando es usado en vez -
de o con agua, es un compuesto orgánico, o una mezcla de
25 compuestos orgánicos, que comunica adherencia de la sal
de metal alcalino a la superficie del vidrio, pero que se
volatilice, con o sin descomposición, o se quema, a una
temperatura menor o a la temperatura mantenida durante la
etapa de intercambio de iones del procedimiento, sin afec-
30 tar de modo adverso a la adherencia de la sal de metal -



alcalino a la superficie del artículo de vidrio, de forma que la sal de metal alcalino formará una capa sustancialmente continua de material sólido sobre la zona de la superficie de vidrio sometida a pulverización. Desde luego, se puede usar más de una sal de metal alcalino, con tal de que la mezcla de estas sales no tenga un punto de fusión igual a o menor que la temperatura elevada a que se mantienen la capa y el artículo de vidrio para el intercambio de iones.

10 El agua es el líquido preferido que se usa mezclado con la sal de metal alcalino, para formar, por técnica de pulverización, una capa sustancialmente continua de material que contiene sal de metal alcalino. Si el vidrio está a la temperatura elevada usada para la etapa de intercambio de iones, el agua de la pulverización se volatilizará de la superficie del vidrio, y dejará el material sólido, consistente esencialmente en sal de metal alcalino, en forma de capa sólida sobre la superficie del vidrio. Además, si la pulverización líquida se usa sobre el artículo de vidrio a una temperatura menor que la temperatura elevada, el contenido de agua en la pulverización será eliminado por volatilización a medida que el artículo y el revestimiento de pulverización que está sobre él son llevados hasta la temperatura elevada. Se prefiere aplicar la mezcla fluida al artículo de vidrio que está a una temperatura mayor que el punto de ebullición del agua, para permitir, por una aplicación de pulverización, la formación de la capa sólida con una profundidad suficiente para proporcionar la sal de metal alcalino suficiente para el grado deseado de intercambio de iones.

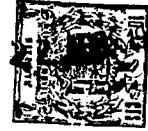


Así, la temperatura de la superficie de vidrio a la que se aplica la pulverización que contiene agua y sal de metal alcalino, es preferiblemente mayor que aproximadamente 150°C, y para ciertas utilizaciones del procedimiento se prefiere que la temperatura sea al menos mayor que aproximadamente de 315 a 485°C.

La mezcla de líquido, ya sea agua y/o material orgánico, y sal de metal alcalino, contiene una concentración de este último suficiente para proporcionar una cantidad mínima de pulverización para formar una capa de material sólido que proporcione el grado deseado de intercambio de iones. Esta mezcla que es pulverizada es preferiblemente una solución de la sal en el líquido, ya sea agua y /o material orgánico líquido. Se pueden usar como material de pulverización suspensiones de sal de metal alcalino y líquido, ya sea agua y/o material orgánico líquido. Las soluciones preferidas son soluciones acuosas que están saturadas de la sal o sales, a la temperatura a la que se usa la solución acuosa en la pulverización dirigida al artículo de vidrio.

Otra manera de formar esta capa que contiene sal de metal alcalino en la zona superficial del artículo de vidrio es por inmersión de esta porción superficial del artículo de vidrio en la mezcla fluida, seguida por retirada del artículo de vidrio antes de ser mantenido a la temperatura elevada para el intercambio de iones. En este caso, la mezcla fluida se adhiere a la zona superficial - por inmersión, y antes de o a la temperatura elevada se va el agua o material orgánico volátil, dejando una capa adherente de material sólido consistente esencialmente -

30
15.4.67



en una o más de las sales de dicho metal alcalino diferente, con o sin (preferiblemente sin) una o más sales de otro metal alcalino y/o otros metales. En cualquier caso, la capa sólida ha de tener tal composición que siga siendo sólida a la temperatura elevada utilizada para la etapa -
5 de intercambio de iones del procedimiento.

Para la técnica de inmersión, como parte de la formación de la capa sólida sobre el vidrio, se prefieren las soluciones acuosas de la sal o sales de metal alcalino. Son especialmente preferidas las soluciones acuosas -
10 saturadas, como se ha mencionado antes para la técnica - de pulverización.

Los materiales orgánicos usados para proporcionar una capa adherente de sal de metal alcalino, que es sustancialmente continua, sobre la zona superficial, se pueden elegir de entre una variedad de compuestos orgánicos, individualmente o como mezclas. El material orgánico preferido es una mezcla de nitrocelulosa y acetato de amilo, que se usa para proporcionar una suspensión de la
15 sal de metal alcalino. Esta suspensión, cuando es pulverizada sobre una zona de un artículo de vidrio caliente, se quemará limpiamente, y se formará una película o capa sólida y adherente de la sal de metal alcalino. Desde -
20 luego, se requiere que el material orgánico usado sea un material que no reaccione con la sal de metal alcalino.
25

Otras técnicas de aplicar la capa de material sólido consisten en aplicar la mezcla de sal y líquido a pincel o rasqueta, o a través de un tamiz, o disponien-
do contra la superficie de vidrio una hoja porosa que con-
30 tiene la mezcla en sus poros.

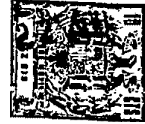


Como se describe más adelante, hay muchos tipos de vidrios que contienen óxido de metal alcalino, cuyos iones de metal alcalino de la capa superficial pueden ser reemplazados por otros iones de metal alcalino de una sal, de la capa formada sobre el vidrio. Algunas de estas sales de metal alcalino, que son adecuadas para su uso en el presente procedimiento, han sido usadas a una temperatura elevada, pero solo en mezcla con otras sales de metal alcalino, siendo la mezcla líquida a la temperatura elevada usada hasta ahora para el intercambio de iones.

El nitrato potásico ha sido usado en la técnica anterior para reemplazar al sodio en un vidrio con potasio, a una temperatura a la que el nitrato potásico es líquido. Las mezclas de nitrato potásico con otras sales potásicas, tales como cloruro potásico y sulfato potásico, han sido usadas para proporcionar el medio de baño líquido de intercambio de iones. En tales mezclas, el nitrato potásico constituye el tanto por ciento en moles predominante.

En el procedimiento de la presente invención se usan solas algunas sales de metal alcalino, usadas antes de ahora, tal como sulfato potásico y cloruro potásico, en mezcla con sales nitrato del mismo metal alcalino o de otro metal alcalino, para proporcionar un baño líquido de intercambio de iones. Tienen puntos de fusión por encima de la temperatura elevada a que se efectúa la etapa de intercambio de iones. Se usan en la presente invención con sales de metal alcalino que no han sido usadas antes de ahora, tal como sales carbonato de metal alcalino, que tienen puntos de fusión mayores que esta temperatura elevada

15.4.67



da, con tal de que la mezcla, como capa, sea sólida a la temperatura elevada del presente procedimiento. Por ejemplo, en la sustitución de al menos una parte de los iones sodio de la capa superficial de un vidrio, por iones potasio, usando una sal o sales potásicas, la presente invención utiliza sales potásicas tales como carbonato potásico (p.f., 891°C), cloruro potásico (p.f., 790°C), sulfato potásico (p.f., 1069°C), bromuro potásico (p.f., 730°C), yoduro potásico (p.f., 723°C), fosfato potásico tribásico (p.f., 1340°C) y metafosfato potásico (p.f., 807°C). Son sales potásicas que tienen puntos de fusión por encima del punto de recocido de la mayoría de los vidrios que son sometidos a intercambio de iones por el presente procedimiento, y algunas de estas sales tienen puntos de fusión por encima del punto de recocido de todos los vidrios tratados por el procedimiento de la presente invención, que tienen puntos de recocido iguales y mayores que 760°C, para aquellos vidrios que son vidrios cerámicos. Son ejemplos de sales de litio que tienen puntos de fusión adecuados el carbonato de litio (p.f., 618°C), cloruro de litio (p.f., 614°C), bromuro de litio (p.f., 547°C), sulfato de litio (p.f., 860°C) y fosfato de litio tribásico (p.f., 837°C). Cuando se usa sal sódica para reemplazar, por ejemplo, litio o potasio de un vidrio, por el presente procedimiento, las sales adecuadas son el carbonato sódico (p.f., 851°C), cloruro sódico (p.f., 800°C), bromuro sódico (p.f., 755°C), yoduro sódico (p.f., 651°C), sulfato sódico (p.f., 884°C), pirofosfato sódico (p.f., 988°C), y metafosfato sódico (p.f., 628°C). Se pueden usar las sales comparables de rubidio y cesio, con sus altos puntos de fusión adecuada



dos, para reemplazar otros metales alcalinos, o entre sí.

5 Según otra realización, el procedimiento de la presente invención comprende formar sobre la superficie de un artículo de vidrio, que contiene al menos aproximadamente 2%, preferiblemente al menos aproximadamente 5% en peso de óxido sódico, una capa o revestimiento sustancialmente continuo de ortofosfato ácido dipotásico; mantener dicha superficie y dicha capa de ortofosfato ácido -
10 dipotásico a una temperatura elevada, durante un periodo de tiempo suficiente para que algo de ión potasio se difunda en y reemplace a una porción del ión sodio de dicho vidrio, para proporcionar una tensión de compresión en dicho vidrio; y enfriar el artículo de vidrio hasta una temperatura a la que no tenga lugar el intercambio de iones,
15 y separar la capa de sal potásica. La capa de sal se puede separar antes o después de la terminación de la etapa de enfriamiento. La sal se puede separar completamente - por un lavado con agua, y no se proporcionó tratamiento con ácido.

20 Más específicamente, el ortofosfato ácido dipotásico (K_2HPO_4) se aplica al vidrio en forma de solución acuosa que tiene una concentración comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,3 g de K_2HPO_4 por cc de agua. Preferiblemente, la concentración es mayor de
25 0,4 g. por cm^3 de agua. La solución acuosa de sal potásica se debe aplicar al artículo de vidrio a una temperatura mayor que el punto de ebullición del agua, para permitir, por una aplicación de pulverización, la formación - de la capa sólida, con profundidad suficiente para proporcionar la cantidad de ión potasio suficiente para el grado
30

15.4.67



deseado de intercambio de iones. Usualmente, la temperatura del vidrio es mayor de 149°C, y preferiblemente está comprendida entre aproximadamente 315 y aproximadamente 593°C. Durante la aplicación de la pulverización se ha de tener cuidado de evitar la fractura del artículo de vidrio, por choque térmico.

Los términos "punto de recocido" y "temperatura de recocido", tal como aquí se usan, significan la misma cosa. E.B. Shand, en su libro, antes mencionado, en las págs. 21 y 22, define el punto de recocido como la temperatura a la que las tensiones interiores del vidrio son reducidas hasta un límite aceptable en 15 min, y el vidrio a esa temperatura tiene una viscosidad de 10^{13} poises. Indica que está determinada por un ensayo (Designación ASTM, C336-54T) que se hace con una fibra de vidrio de peso cocido, en un horno enfriado a velocidad de 4°C por min. La temperatura del punto de recocido se determina a partir de las velocidades de alargamiento de la fibra. Dicho libro, en la pág. 22, indica que el punto de tensión es la temperatura a la que las tensiones interiores son reducidas hasta valores bajos en 4 horas. A esta viscosidad, que es de $10^{14,5}$ poises, el vidrio es sustancialmente rígido. Los datos para determinar el punto de tensión se obtienen usando el mismo método que se usa para el punto de recocido, salvo por una velocidad más lenta de alargamiento de la fibra.

La resistencia a la flexión o módulo de rotura del vidrio se pueden determinar por un cierto número de métodos de ensayo. Un método común emplea la máquina de ensayo Tinius-Olsen. El vidrio se ensaya en forma de vari

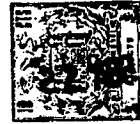


lla que tiene, por ejemplo, 12,7 cm de longitud y un diámetro de aproximadamente 0,5 cm. Esta máquina aplica una carga medida, a través del borde de una sola cuchilla, al centro de la varilla de muestra, soportada por dos -
 5 bordes de cuchilla que están separados por 10,2 cm (carga de 3 puntos). La carga se aplica a velocidad constante de 11 kg/min, hasta que tiene lugar el fallo, con un indicador que marca la carga más grande aplicada en el punto de fallo. Se usa un micrómetro de esfera, calibrado en cm, y provisto de un contacto de barra, en vez de un contacto de punta, para medir los diámetros máximo y mínimo en el centro de la muestra, con exactitud de -
 10 0,0127 mm. Dado que pocas varillas de muestra son perfectamente redondas, la carga se aplica en dirección normal al diámetro máximo, y para calcular el módulo de rotura se usa la fórmula normal para secciones transversales -
 15 elípticas, de la forma siguiente:

$$MR = \frac{26 \times \text{carga}}{D_1^2 \times D_2}$$

20 El módulo de rotura de esta fórmula da la resistencia a la flexión, en kg/cm² de área de la sección transversal, en el punto de fallo. Las varillas de vidrio se obtienen cortando varas estiradas de vidrio fundido.

La resistencia a la flexión de varillas, con o sin tratamiento de intercambio de iones, se pueden determinar por este método y comparar con la resistencia a la flexión de tales varillas después de haberlas sometido a un grado sustancial de abrasión. Se han desarrollado varios métodos de abrasión. Un ejemplo de abrasión comprende voltear las varillas durante 15 min en un molino de bolas que contiene gránulos de carburo de silicio nº 30.



1951

Este tipo de abrasión puede reducir sustancialmente o -
eliminar el aumento de resistencia a la flexión proporcio-
nado por intercambio de iones. Se cree que este tipo de
abrasión es demasiado severo, con mucho, para la evalua-
ción del refuerzo, por intercambio de iones, del vidrio
que se ha de utilizar en forma de ciertos productos, tal
como recipientes de vidrio, que durante su servicio no
estarán sometidos a una abrasión de esta severidad. Con
una abrasión tan severa, es necesario que la profundidad
de la capa de tensión de compresión sea de al menos 50
micras. Sin embargo, para ciertos productos tales como -
recipientes de vidrio, una profundidad de la capa de ten-
sión de compresión de al menos aproximadamente 10 micras
es suficiente para conservar un grado sustancial de aumen-
to de resistencia, proporcionado por el tratamiento de -
intercambio de iones, durante el uso y reuso de tales pro-
ductos durante un periodo de tiempo razonable.

La resistencia al impacto de botellas o reci-
pientes de vidrio se puede ensayar usando la máquina de
ensayo de impacto Preston, modelo 400, vendida por Ameri-
can Glass Research, Inc., de Butler, Pennsylvania. Está
descrita en un folleto editado originalmente por Preston
Laboratories, de Butler, Pennsylvania. Esta máquina tiene
un martillo montado en un pivote, que se eleva hasta un
cierto ángulo en relación con un plano vertical. La cara
de golpeo es una bola de acero endurecido. La máquina se
puede ajustar para proporcionar un impacto en cualquiera
de varios puntos de una botella puesta en posición en una
máquina. Por ejemplo, el impacto puede ser contra el hom-
bro de la botella, proporcionando los grados de caída del



péndulo, es decir, los grados de caída del martillo, como medida de la resistencia. El máximo número de grados de movimiento en arco es el mínimo ángulo que produce la rotura de la botella por el hombro. En vez de expresar el resultado en grados, se puede expresar como resistencia -
5 del hombro al impacto, en cm.kg.

Para determinar la pérdida de resistencia de -
botellas como resultado de su uso en servicio, se ha desarrollado una máquina que simula el tipo de malos tratos
10 que reciben las botellas cuando son introducidas y retiradas de la instalación de carga, en una instalación en que las botellas son llenadas de productos. Esta máquina es conocida como simulador de línea de consumo, también denominada aparato para maltratar SLC, y está descrita en el
15 informe nº 62-127, de 13 de diciembre de 1962, editado por American Glass Research, Inc., de Butler, Pennsylvania. Se supone que el maltrato durante 1 min, usando este dispositivo, equivale a la cantidad de maltrato que los recipientes de vidrio reciben en 1 año de servicio. Desde
20 luego, esto se refiere a botellas con devolución, que pasan por la instalación de carga de producto un cierto número de veces al año.

Los siguientes ejemplos ilustran realizaciones preferidas de la presente invención, usando diversas sales de metal alcalino y usando diversos tipos de vidrio, ilustrativos de aquellos que se pueden someter a intercambio de iones por el presente procedimiento.
25

Ejemplo 1

Unas botellas de cerveza sin retorno, hechas de un vidrio usual para recipientes, y denominadas botellas
30



5 GB-2000 por cesionario, fueron sometidas a pulverización con soluciones salinas acuosas, inmediatamente después de la formación de estas botellas y, por tanto, antes de ser recocidas. Las botellas, en el punto de pulverización, estarían a temperaturas de aproximadamente 315 a aproximadamente 485°C, determinadas previamente. La temperatura de las botellas en los puntos de pulverización variaba debido a que eran de moldes diferentes de una máquina IS, y eran diferentes clases de botellas.

10 Sobre algunas botellas se pulverizó una solución acuosa de carbonato potásico, por su superficie exterior. Sobre algunas se pulverizó, por su superficie exterior, una solución acuosa que contenía dos sales, usando 80% en moles de carbonato potásico y 20% en moles de cloruro potásico. Estas soluciones fueron preparadas calentando agua hasta la temperatura de ebullición, y añadiendo sal o una mezcla de sales, para disolver la mayor cantidad posible de sal. La solución acuosa se enfrió hasta temperatura ambiente, proporcionando soluciones saturadas en presencia de sal sólida. Las botellas nuevas calientes, una vez sometidas a pulverización de estas soluciones salinas saturadas, se hicieron pasar inmediatamente por el túnel de recocido, para recibir el tratamiento normal, a la temperatura de recocido, que reciben en su manufactura las botellas no sometidas a pulverización.

25 Se ha determinado un perfil de temperaturas en un túnel de recocido normal, usando un termopar que se desplazaba unido al fondo de una botella. Esta determinación del perfil de temperaturas indica que durante al menos aproximadamente la mitad de los 5 min iniciales la -



temperatura del fondo de la botella se estaba elevando desde aproximadamente 527°C, y luego, en los 5 min siguientes, el fondo de la botella estaba a una temperatura de - 538 a 552°C. Después de los 10 min primeros disminuye la temperatura. Al cabo de aproximadamente 15 min globales, la temperatura se había reducido a 485°C, y al cabo de 20 min globales se había reducido a aproximadamente 315°C, seguido por un enfriamiento aún mayor. El tiempo total de desplazamiento por el túnel es de aproximadamente 40 min. La temperatura de la porción de la pared lateral de la botella que pasaba por el túnel sería mayor que la temperatura del fondo, durante el periodo de calentamiento, y conservaría la misma temperatura que el fondo durante el periodo de enfriamiento.

El vidrio de estas botellas tiene un punto de recocido de 556°C, y un punto de tensión de 530°C. Este vidrio tiene la siguiente composición teórica, expresada como óxidos, en tanto por ciento en peso:

	SiO ₂	72,0
20	Al ₂ O ₃	1,9
	CaO	9,6
	MgO	4,2
	Na ₂ O	11,5
	K ₂ O	0,4

Este es un vidrio usual para recipientes, de óxido sódico-cal-sílice. Su manufactura está descrita en muchos sitios en la literatura, incluyendo el libro de E.B. Shand antes mencionado, así como el "Handbook of Glass Manufacture" (Manual de la manufactura del vidrio), de Tooley, publicado en 1953. Una composición de tanda típica para este



vidrio es la siguiente, en tanto por ciento en peso:

	Arena	57,1
	Carbonato cálcico	15,8
	Cal con mucha calcita	5,9
5	Dolomita cruda	14,6
	Sienita nefelínica	6,1
	Torta de sal	0,5

10 Las botellas fueron lavadas con ácido nítrico diluído después de salir del túnel de recocido y de enfriarse hasta la temperatura ambiente. El examen de las botellas indicó que tenían sobre su superficie exterior una capa superficial de tensión de compresión, de 15 micras de profundidad.

15 Una parte de las botellas de cada tipo de tratamiento de pulverización y calor se sometió a 10 min de maltrato, con el aparato para maltratar SLC. Estas, y las otras botellas sometidas a intercambio de iones, que no habían sido sometidas a maltrato, fueron sometidas a ensayo para determinar la resistencia al impacto en el hombro. También se determinó la resistencia al impacto, en 20 el hombro, de unas botellas del mismo tipo, pero que habían pasado por el túnel de recocido y no habían sido sometidas a pulverización con solución salina acuosa. Algunas de estas botellas no tratadas fueron maltratadas en 25 el aparato para maltratar SLC, durante 10 min. antes de determinar la resistencia al impacto. El grado de caída del péndulo aumenta al aumentar la resistencia al impacto en el hombro. En la tabla siguiente se tabulan los datos de resistencia al impacto en el hombro de las botellas de 30 cerveza, sin retorno, no tratadas, y de las sometidas a -



pulverización con dos soluciones salinas diferentes, y tratadas térmicamente, todas ellas sin maltratar. Los otros valores son las resistencias de otras botellas de estos grupos, después de 10 min de maltrato.

	<u>No tratadas</u>	<u>K₂CO₃</u>	<u>4K₂CO₃/KCl</u>
5 Sin maltratar	79°	67°	49°
Maltratadas	44°	63°	52°

Los datos anteriores muestran claramente el aumento de resistencia obtenido por el tratamiento con sal de metal alcalino, a la temperatura elevada, y su sustancial retención después de una cantidad de maltrato mayor que la que sería de esperar que reciban las botellas. Los datos muestran también las ventajas de usar carbonato potásico solo, en comparación con la mezcla específica de éste y cloruro potásico, como capa de sal de metal alcalino sobre el vidrio, durante el tratamiento a temperatura elevada.

Ejemplo 2

Unas botellas de cerveza sin retorno, cuyo vidrio tenía la composición antes descrita en el Ejemplo 1, fueron rotas en trozos que se fundieron en un recipiente. El vidrio fundido se usó para obtener por estiramiento una vara, de la que se prepararon varillas para ser tratadas según el presente procedimiento. Desde luego, este vidrio tiene el punto de tensión y punto de recocido mencionados en el Ejemplo 1. Las varillas fueron precalentadas a 371°C en un horno. Inmediatamente después de salir del horno fueron sometidas a pulverización con una de dos soluciones salinas acuosas. Estas soluciones fueron soluciones saturadas, preparadas como se ha descrito antes en el



Ejemplo 1, de carbonato potásico y sulfato potásico. Las varillas sometidas a pulverización se pusieron luego en un horno mantenido a la temperatura deseada. Para cada temperatura, se mantuvieron algunas varillas en el horno durante un periodo de tiempo más largo que otras. Después, las varillas revestidas, tratadas térmicamente, fueron enfriadas lentamente hasta la temperatura ambiente, y fueron lavadas para eliminar el revestimiento de sal. Las varillas revestidas de carbonato potásico fueron lavadas con ácido nítrico diluido. Las revestidas con sulfato potásico fueron lavadas con agua. Se examinó la profundidad de la capa superficial de tensión de compresión de las varillas. Todas tenían en tal capa una tensión de compresión. Unas muestras de las varillas, que tenían espesores de aproximadamente 0,0204 mm, se examinaron para determinar el retraso de compresión, expresado en milimicras. Los datos se tabulan a continuación, para los diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento.

	Sal usada	Temp. °C	Tiempo min.	Profundidad de la capa	Retraso de tensión
20	K ₂ CO ₃	566	5	11	190
			15	22	180
			30	22	150
25	K ₂ CO ₃	552	5	11	210
			15	11	180
			30	20	150
	K ₂ CO ₃	538	5	11	210
			15	30	180
			30	17	220
	K ₂ CO ₃	524	5	11	200
			15	11	200
			30	18	200



conservar revistiendo las botellas tratadas y lavadas, con un revestimiento orgánico, para comunicar lubricación y evitar así, o hacer mínimo, el daño durante el uso, especialmente en líneas de carga de producto.

5 Aunque el tratamiento con carbonato potásico a 566°C durante 30 min tenía una capa de tensión de compresión, otros experimentos indican que este es aproximadamente el periodo de tiempo de tratamiento más allá del cual empieza a disminuir la velocidad de retraso de la -
10 tensión de compresión, a esa temperatura. La tensión proporcionada por el tratamiento de intercambio de iones, durante un periodo de tiempo más largo, proporciona eventualmente una capa superficial que tiene una tensión de tracción. Se observará que el retraso de tensión, en comparación con el tratamiento de 15 min, es menor para el -
15 tratamiento de 30 min. Ello indica que, a 552°C, un tiempo adicional de tratamiento térmico tendrá como resultado una pérdida de tensión de compresión, junto con la creación de una tensión de tracción.

20 Los datos muestran que la profundidad deseada de capa de tensión de compresión se consigue más rápidamente usando temperaturas mayores que el punto de tensión y también se obtienen mayores profundidades, en comparación con una temperatura ligeramente menor que el punto
25 de tensión, concretamente 524°C.

Ejemplo 3[^]

Se hicieron botellas de cerveza sin retorno (taño y forma GB-2000), pero usando un vidrio fundido que tenía la siguiente composición expresada como óxidos, en tanto por ciento en peso:



	SiO ₂	72
	Al ₂ O ₃	3
	MgO	10
	Na ₂ O	15
5	K ₂ O	0,5

Este vidrio tiene un punto de recocido de 553°C y un punto de tensión de 527°C. Este vidrio que contiene óxido sódico y su método de manufactura, están descritos y reivindicados en la solicitud de patente EE.UU. pendiente serie núm. 504.160, presentada el 23 de octubre de 1.965 por William E. Smith, con cesionario común y titulada "Procedimiento y producto". La ventaja de tal composición de vidrio para un tratamiento de intercambio de iones, está descrita en tal solicitud, con referencia al procedimiento, ya conocido, de sumergir un artículo de vidrio en nitrato potásico fundido. En los ejemplos descritos en dicha solicitud de patente se usó un tratamiento de varillas de vidrio de dicha composición, durante 8 horas a 400°C. Dicha solicitud de patente reivindica también el artículo de vidrio resultante del tratamiento de intercambio de iones, es decir, el vidrio con una capa superficial de tensión de compresión. La descripción detallada de este tipo de composición de vidrio, tal como se expone en dicha solicitud de patente, es incorporada aquí por referencia. En pocas palabras, el vidrio es una composición de vidrio de silicato alcalino-alcalinotérreo, que comprende, en peso, de aproximadamente 12 a aproximadamente 20% de Na₂O, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% de MgO, de aproximadamente 0 a menos de 10% de Al₂O₃, de 0 a aproximadamente 2% de Li₂O, de 0 a aproxima



damente 5% de K_2O , de 0 a aproximadamente 5% de CaO y SiO_2 , constituyendo dichos Na_2O y MgO al menos el 23% del vidrio, constituyendo dichos Na_2O , MgO , Al_2O_3 y SiO_2 al menos el 90% del vidrio, siendo la relación en peso entre CaO y MgO igual a 1:1 como máximo, siendo dicho contenido de Li_2O igual a aproximadamente 1%, como máximo, en ausencia de Al_2O_3 , y teniendo dicha composición de vidrio, en ausencia de Al_2O_3 , una relación molar entre MgO y Na_2O comprendida entre 0,4:1 y 1,25:1 y en presencia de Al_2O_3 una relación molar entre el total de MgO más Al_2O_3 y el Na_2O comprendida entre 0,5:1 y 1,25:1. El vidrio tiene preferiblemente una relación máxima en peso, entre CaO y MgO , igual a 0,5:1 y un contenido máximo de CaO aproximadamente igual a 2,5%. El total de contenidos de Na_2O , MgO , Al_2O_3 y SiO_2 constituye preferiblemente el 95% del vidrio.

Estas botellas, procedentes directamente del puesto de formación de botellas de la máquina IS, fueron sometidas a pulverización, por su superficie exterior, con solución acuosa de carbonato potásico, preparada como se ha descrito en el Ejemplo 1, proporcionando un revestimiento o capa sustancialmente uniforme de carbonato potásico, por evaporación del contenido de agua. Estas botellas se hicieron pasar también por el túnel de recocido, con el perfil de temperaturas indicado en el Ejemplo 1. En el extremo de salida del túnel, las botellas fueron retiradas, enfriadas hasta temperatura ambiente y lavadas con ácido nítrico diluído para eliminar la capa de sal. De nuevo, se determinaron las resistencias al impacto en el hombro de las botellas, usando la máquina de impacto Pres



ton usual con y sin maltrato previo, usando el aparato para maltratar SLC. Otras botellas de esta composición de vidrio, que se hicieron aproximadamente al mismo tiempo, pero que no fueron sometidas a pulverización, se hicieron pasar por el túnel de recodido y fueron sometidas también a ensayo de la resistencia al impacto en el hombro. Ninguna de estas botellas se sometió a maltrato. Las botellas que fueron sometidas al tratamiento con carbonato potásico a la temperatura del tunel, tenían capas de tensión de compresión con profundidad que variaba entre 10 y 14 micras de una botella a otra y tenían un valor medio de retraso de compresión igual a 170 milimicras. La resistencia media al impacto de las botellas no tratadas fué de 55,7 kg. mm. Las botellas tratadas con cabonato potásico, sin ningún maltrato, tenían una resistencia media al impacto igual a 162,5 kg.mm. La resistencia media al impacto de las botellas tratadas con cabonato potásico a la temperatura elevada y sometidas luego a maltrato, fué igual a 186 kg.mm. Estos valores son medios. El hecho de que el valor después del maltrato es mayor que el de las botellas tratadas sin maltratar no es indicativo. Sin embargo, sí indica que la profundidad de la capa es suficiente para proporcionar una retención del aumento de resistencia bajo el tiempo de maltrato mayor que el usado usualmente para ensayar las botellas.

Ejemplo 4

Se hicieron varillas del vidrio para recipientes, como se ha descrito en el Ejemplo 2 y cada una de ellas se sometió a una pulverización de una solución acuosa salina. Las varillas habían sido precalentadas como en

30
15.4.67



5 el Ejemplo 2. Se pusieron en un horno, como se ha descrito para las botellas del Ejemplo 2, o se pusieron inmediatamente en el tunel de recocido antes descrito en relación con los Ejemplos 1 y 3, para el tratamiento a temperatura descrito en el Ejemplo 1. El contenido de sal en las soluciones acuosas era el de saturación y estas soluciones fueron preparadas como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se usaron cinco tipos de soluciones acuosas y tres de ellas solo contenían una sal potásica, mientras que las otras dos contenían una mezcla de cloruro potásico y carbonato potásico, en relación molar entre K_2CO_3 y KCl igual a 1:1 y 1:4, respectivamente. A continuación se tabula la sal de la solución, la temperatura mantenida para que la capa de sal reaccionase con el vidrio, para intercambiar iones, el tiempo durante el cual se mantuvo esta temperatura, en el caso del tratamiento en horno y el módulo de rotura que se determinó como se ha descrito antes, usando la máquina Tinius-Olsen, sin ningún tratamiento de abrasión. No se indica el tiempo de tratamiento en el tunel de recocido. El tiempo global fué de aproximadamente 40 min, como se ha descrito antes, pero las varillas estuvieron a las diversas temperaturas durante su desplazamiento.

25	Sal de la solución pulverizada	Temperatura °C	Tiempo min	Resistencia a la flexión kg/cm ²
	K_2CO_3	552	30	2320
	K_2CO_3	524	30	2530
	K_2CO_3	Tunel de recocido		2810
30	KCl	" "		1195

22 MAR 1970

K_2SO_4	Tunel de recocido	1085
$K_2CO_3:KCl$	" "	1970
$K_2CO_3:4KCl$	" "	1410

5 Las varillas de este vidrio, sin el anterior tratamiento con sal y calor, y sin ninguna abrasión tenían una resistencia a la flexión igual a 1130 kg/cm².
 Otras muestras de las varillas no fueron sometidas a pulverización, sino que fueron pasadas por el tunel de recocido y se halló que tenían una resistencia a la flexión
 10 igual a 950 kg/cm². Así los datos anteriores muestran las resistencias perfeccionadas obtenidas por tratamiento con algunas de las sales de la presente invención, aplicadas como capa uniforme, o sustancialmente continua, de sal sólida a la temperatura elevada que se mantiene, seguida de enfriamiento y eliminación del revestimiento.
 15

Por las dos primeras líneas de datos parecería que las temperaturas menores que el punto de tensión proporcionan mayor resistencia que las temperaturas próximas al punto de recocido. Sin embargo, se cree que 30 min a
 20 552°C es demasiado tiempo. Unos pocos minutos más producirían menor resistencia a la flexión. Esto está mantenido por el trabajo antes expuesto en el Ejemplo 2.

Se observa que el tratamiento hasta el punto de recocido, usando el tunel de recocido, produjo la mayor resistencia usando solución de carbonato potásico como pulverización. Se ha de recordar que, en el tunel, esta alta
 25 temperatura no es comunicada a la varilla durante todo su desplazamiento por el tunel. De hecho el tiempo es sustancialmente menor que 30 min, como se ha descrito antes en el Ejemplo 1.

15.4.67

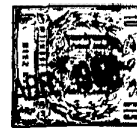
Ejemplo 5



Se preparó un vidrio con una mezcla de un material de aluminosilicato alcalino y material alcalinotérreo por ejemplo una mezcla de feldespato Spruce Pine, caliza dolomítica cruda y caliza de Mississippi con mucha calcita. Este vidrio, como composición y como artículo y el procedimiento para hacerlo, son el tema de la solicitud de patente EE.UU. serie nº 512.235 titulada "Procedimiento, composición y producto", presentada por uno de los presentes solicitantes, Everett F. Grubb, con Joseph R. Monks y Erwin C. Hagedorn. Dicha solicitud de patente es incorporada aquí por referencia.

Se preparó un vidrio que tenía la siguiente composición teórica, en tanto por ciento en peso, en un depósito de fusión de vidrio, usando como tanda 605 kg de feldespato Spruce Pine, 118 kg de caliza dolomítica cruda, 111 kg de caliza de Mississippi con mucha calcita, 2,3 kg. de trióxido de arsénico, 1,8 kg de nitro y 2,2 kg de antimonioato sódico, para hacer gran número de recipientes de vidrio, como se describe en dicha solicitud. En dicha solicitud se presentan los análisis de los tres primeros ingredientes de la tanda.

	SiO ₂	56,3
	Al ₂ O ₃	15,6
25	CaO	14,8
	Na ₂ O	5,5
	K ₂ O	3,7
	MgO	3,5
	As ₂ O ₃	0,25
30	Sb ₂ O ₃	0,23



0,08

Este vidrio tenía un punto de recocido de 657°C y un punto de tensión de 627°C.

Se tomó del depósito del vidrio, una masa de vidrio fundido que se volvió a fundir en un recipiente de platino, obteniendo vidrio fundido del que se obtuvo varilla por estiramiento, produciendo varilla, como se ha descrito antes. Estas varillas, a una temperatura de aproximadamente 371°C, fueron sometidas a pulverización con solución de carbonato potásico, preparada como se ha descrito en el Ejemplo 1. Luego se mantuvieron las varillas en un horno, a temperaturas específicas y durante tiempos específicos, seguido por enfriamiento gradual, para evitar el templado término. Se examinó en las varillas el espesor, en micras, de su capa superficial de tensión de compresión y su retraso de compresión, en milimicras. Los datos presentados se tabulan a continuación.

	<u>Temperatura</u> °C	<u>Tiempo,</u> min	<u>Profundidad</u>	<u>Retraso de</u> <u>compresión</u>
20	649	30	33	150
	635	5	10	130
	635	30	27	175
	635	60	33	175

Este tipo de vidrio tiene una composición de óxidos consistente esencialmente, en tanto por ciento en peso, en:

SiO ₂	43-63
Al ₂ O ₃	14-25
CaO	0-30
HgO	0-20

30
15.4.67



CaO y MgO total, expresado como equivalente molar de CaO 10-30

Oxido de metal alcalino total, expresado como equivalente molar de Na₂O 5-15

5 y la viscosidad logarítmica del vidrio, a su temperatura de liquidus, es al menos 2,3; y consistente preferiblemente en, esencialmente:

SiO₂ 51-63

Al₂O₃ 15-22

CaO y MgO total, expresado como equivalente molar de CaO 10-22

10 Na₂O y K₂O total, expresado como equivalente molar de Na₂O 7-14

y la viscosidad logarítmica es al menos 3,4.

El vidrio que es especialmente preferido es la composición que consiste esencialmente en:

15 SiO₂ 54-63

Al₂O₃ 17-22

CaO y MgO total, expresado como equivalente molar de CaO 10-12

Na₂O y K₂O total, expresado como equivalente molar de Na₂O 8-13

20 y la viscosidad logarítmica es al menos 4.

Ejemplo 6

Se hizo un vidrio en un gran depósito u horno continuo, forrado de refractario con mucha alúmina (Monofrax M), para hacer un producto vítreo prensado. El vidrio tenía la siguiente composición, analizada en tanto por ciento en peso:

SiO₂ 70,4

Al₂O₃ 16,8

MgO 4

Li₂O₃ 3,5



	ZrO ₂	1,3
	TiO ₂	1,8
	P ₂ O ₅	1,5
	F	0,09
5	Na ₂ O	0,5
	As ₂ O ₃	0,15

El vidrio se hizo fundiendo a una temperatura de 1593°C, durante aproximadamente 43 horas, una mezcla de la siguiente tanda de materiales, usando un ligero exceso de aire con atmósfera oxidante: petalita (que contiene 77,7% de SiO₂; 16,2% de Al₂O₃; 4,2% de Li₂O; y pequeñas cantidades de otros óxidos de metal alcalino y otras impurezas); flintglas (más del 99,9% de SiO₂), alúmina Alcoa - A-10 (99,5% de Al₂O₃ y pequeñas impurezas); periclasa - (95,3% de MgO, 0,5% de Fe₂O₃, 2,8% de SiO₂, 0,3% de Al₂O₃, 1,1% de CaO); circón de Florida (66% de ZrO₂, 33,5% de SiO₂, 0,25% de TiO₂, 0,1% de Fe₂O₃); titanox (TiO₂ sustancialmente puro); metafosfato de aluminio (sustancialmente puro, excepto por aproximadamente 1% de pérdida por ignición); fluoruro de litio (LiF esencialmente puro); trióxido de arsénico, nitro y agua.

Este vidrio tenía un punto de recocido de aproximadamente 660°C. Se obtuvo vara por estiramiento de esta masa de vidrio fundido, y se preparó con la vara un cierto número de varillas de vidrio, de aproximadamente 4,8 mm de diámetro. Estas varillas, a temperaturas de 371 a 485°C, fueron sometidas a pulverización con una solución acuosa saturada de cloruro sódico, produciendo un revestimiento delgado, muy fino, de cloruro sódico sobre las varillas. Las varillas revestidas fueron calentadas durante 1 hora



a 485°C. Se enfriaron lentamente las varillas, y luego se lavaron con agua, para eliminar la capa de sal. Tuvo lugar un intercambio de iones, con lo que los iones litio del vidrio fueron reemplazados por iones sodio. La profundidad de la capa superficial de tensión de compresión fué de -
5 aproximadamente 50 micras. Se halló que estas varillas -
tenían una resistencia media a la flexión igual a 3170 kg/cm², mientras que las varillas de vidrio que no fueron -
sometidas al tratamiento con cloruro sódico, a la tempera-
10 tura elevada, tenían una resistencia media a la flexión -
de solo 1400 kg/cm². Ninguna de estas varillas fué someti-
da a ningún tratamiento de abrasión, antes de determinar su resistencia.

El vidrio de la composición de este ejemplo es
15 cristalizabile térmicamente. Este vidrio ha sido sometido a intercambio de iones usando un baño fundido de nitrato sódico, mantenido a 399°C durante media hora y durante 3 horas. El intercambio de iones de este tipo de vidrio cerá-
mico, y el producto de intercambio de iones, están expues-
20 tos y reivindicados en la solicitud de patente EE.UU. pendiente, serie nº 362.481, presentada el 24 de abril de -
1964 por Robert R. Denman, con cesionario común, y titula-
da "Productos cerámicos y método". Este tipo de vidrio -
cerámico, su método de manufactura, y el vidrio cristaliza-
25 ble térmicamente con el que se hace, están expuestos con mayor amplitud y reivindicados en la solicitud de patente EE.UU. pendiente, serie nº 371.089, presentada el 28 de -
mayo de 1964, por William E. Smith, con cesionario común, y titulada "Vidrio, productos cerámicos y método". Las -
30 exposiciones de dichas solicitudes de patente nº 362.481

15.4.67



y 371.089 son incorporadas aquí por referencia.

Ejemplo 7

Los materiales de tanda de la columna correspon
diente de la Tabla 1 (Ejemplo 7) fueron fundidos y refina
dos con agitación mecánica, en un crisol de platino, bajo
condiciones oxidantes, en un horno de llama de gas, a -
1593°C durante aproximadamente 20 horas. Se obtuvo vara
por estiramiento del vidrio fundido homogéneo, después de
haberse fundido y refinado. Las muestras de vara, que
tenía un diámetro medio de aproximadamente 5 mm, fueron
cortadas en longitudes de aproximadamente 127 mm, para -
hacer varillas de muestra. Varias de estas varillas fueron
precalentadas a 371°C y sometidas a pulverización con di-
versas soluciones acuosas de K_2HPO_4 , y tratadas térmica-
mente, y sometidas a ensayo como se indica a continuación
en la Tabla 3. El aparato de pulverización utilizado fué
una pistola pulverizadora manual, usando aire comprimido
como impulsor. Las varillas precalentadas se hicieron gir-
rar lentamente mientras se pulverizaba el K_2HPO_4 sobre -
las varillas calientes. A medida que la pulverización en-
traba en contacto con las varillas, se evaporaba el agua,
depositando un revestimiento uniforme de sal potásica sobre
las varillas. La aplicación de la pulverización requirió
menos de 30 seg para conseguir el espesor deseado de reves-
timiento de sal. Luego se trataron térmicamente las vari-
llas, poniéndolas en un horno precalentado, según el pro-
grama de tiempos expuesto a continuación en la Tabla 3.

Una vez terminado el tratamiento térmico, se re-
tiraron las varillas del horno, se enfriaron hasta tempera-
tura ambiente, y se lavaron con agua, para eliminar la -



capa de sal adherida. Las varillas tratadas eran transparentes y brillantes, y tenían aspecto de vidrio no tratado.

5 Las varillas de muestra se cortaron en trozos, por sección transversal, y se examinaron por técnicas ópticas bien conocidas, para determinar la profundidad, tipo y grado de tensión en toda la sección transversal. Las características de tensión fueron medidas en función de la birrefringencia, usando un prisma de cuarzo graduado, calibrado en milimicras. Los trozos de sección transversal de las varillas sometidas a intercambio de iones fueron cortados de las varillas usando una sierra circular de diamante, corriente. Tales sierras son corrientes en la industria del vidrio. El espesor del trozo de sección transversal se midió en la dirección paralela al eje original de la muestra de varilla. El trozo de sección transversal, medido, fué montado luego en un fluido de índice coincidente (por ejemplo un aceite que tiene el mismo índice de refracción que el vidrio), en la platina de un microscopio petrográfico, de manera que la luz polarizada pase a través de la dimensión medida. El polarizador estaba contenido en el sistema óptico, debajo de la platina del microscopio.

10

15

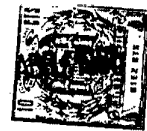
20

La luz polarizada que pasaba por la pieza de ensayo de sección transversal medida fué recibida en una pieza ocular, equipada con el prisma de cuarzo calibrado. El desfase óptico (retraso), expresado en milimicras de retraso por unidad de espesor de sección transversal de la probeta de ensayo, se obtuvo luego por lectura en el prisma calibrado.

25

30

337 162



La profundidad de la capa de tensión se midió - hasta el eje neutro de tensión, con un ocular calibrado en micras.

5 El grado de tensión superficial se basó aproximadamente en la suposición de que el coeficiente óptico - de tensión para las composiciones estudiadas era de aproximadamente $0,358 \text{ kg}/(\mu) \text{ (cm)}$. Por tanto, el grado de tensión superficial indicado en la Tabla 3 es solo una aproximación, ya que se sabe que el coeficiente óptico de tensión depende de la composición del vidrio, y hay un gradiente de composición establecido por el propio tratamiento de intercambio de iones. Por tanto, el cálculo que expresa el grado de tensión se puede expresar de la siguiente forma:

$$15 \quad \text{Tensión (kg/cm}^2\text{)} = \text{retraso óptico (}\mu\text{/cm)} \times \text{coeficiente óptico de tensión (0,358 kg}/\mu\text{.cm)}$$

Las varillas de muestra tratadas fueron ensayadas con y sin abrasión previa, para determinar su módulo de rotura.

20 El método de abrasión consiste en voltear varias varillas de muestra durante 15 min, en un molino de bolas, en contacto íntimo con gránulos de carburo de silicio del nº 30. Estas son condiciones de abrasión muy severas, y son más drásticas que el maltrato que se encuentra en la mayoría de las aplicaciones comerciales.

25 Los valores de resistencia a la flexión (módulo de rotura) se determinaron usando una máquina de ensayos Tinius-Olsen. Esta máquina aplicó una carga medida, por dos bordes de cuchilla separados 1,27 cm entre sí, al centro de la varilla de muestra, soportada sobre dos bordes



de cuchilla separados 11,5 cm entre sí (carga en 4 puntos).
La carga se aplica a velocidad constante de 11 kg/min, -
hasta que tiene lugar el fallo, con un indicador que marca
la máxima carga aplicada en el punto de fallo. Se usa un
5 micrómetro de esfera, calibrado en cm, y provisto de un -
contacto de barra en vez de contacto de punta, para medir
los diámetros máximo y mínimo en el centro de la muestra,
con exactitud de 0,0127 mm. Dado que pocas varas de mues-
tra son perfectamente redondas, la carga se aplica en sen-
10 tido normal al diámetro máximo, y se usa la fórmula normal
de sección transversal elíptica para calcular el módulo
de rotura (MR) de la forma siguiente:

$$MR = \frac{\text{carga (kg)} \times 8 \times \text{separación (cm)}}{(D_1^2 \times D_2) \pi}$$

15 En esta fórmula, el módulo de rotura da la resistencia a
la flexión, en kg/cm² de área de la sección transversal,
al fallar. Los resultados de estos ensayos se exponen en
la Tabla 3. Para fines de comparación, los cinco vidrios
relacionados en estas tablas, sin ningún tratamiento de
20 intercambio de iones, tendrían valores del módulo de rotu-
ra de aproximadamente 705 a 850 kg/cm², después de haber
sido sometidos al método de abrasión antes descrito.

Para demostrar más los principios de la presente
invención, las diversas composiciones de vidrio descritas
25 en las tablas, en las columnas tituladas Ejemplo 8, Ejem-
plo 9 y Ejemplo 10, fueron preparadas y tratadas según -
los métodos del Ejemplo 7. Estos ejemplos ilustran la -
aplicabilidad de la invención a un amplio intervalo de com-
posiciones de vidrio que pueden intercambiar iones. Los
30 Ejemplos 7 y 9 son composiciones de alúminosilicato de -



óxido sódico, el Ejemplo 8 es una composición de óxido sódico, óxido de magnesio y silicato, mientras que el Ejemplo 10 es una composición de óxido sódico, cal y sílice.

5 Las propiedades, composiciones y resultados se relacionan en las Tablas 1, 2 y 3, y el comportamiento de un vidrio ordinario de óxido sódico, cal y sílice se incluye en las Tablas 2 y 3, debido a su importancia comercial.

Tabla 1

10

Materiales de tanda para ejemplos de vidrios

<u>Material</u>	<u>Ej. 7</u>	<u>Ej. 8</u>	<u>Ej. 9</u>
Sienita nefelínica	3826,5	635,6	--
Periclasa	104,3	511,2	--
Arena (más del 99,5% de SiO ₂)	667,3	3213,2	2090,0
15 Borato sódico (anhidro)	256,2	--	--
Carbonato sódico	318,6	1144,7	910,5
Alúmina (más del 99,5% de Al ₂ O ₃)	0,5	--	887,3
Antimoniato sódico	--	--	47,4

20

Tabla 2

Composición teórica y propiedades de ejemplos de vidrios

<u>Constituyente</u>	<u>Ej. 7</u>	<u>Ej. 8</u>	<u>Ej. 9</u>	<u>Ej. 10</u>
SiO ₂	59,4%	71,8%	59,5%	72,0%
Al ₂ O ₃	18,0	3,0	25,2	2,0
25 MgO	2,0	10,0	--	3,5
CaO	--	--	--	10,0
Na ₂ O	13,2	14,6	15,3	12,0
K ₂ O	3,7	0,6	--	0,5
Sb ₂ O ₃	--	--	1,0	--
30 B ₂ O ₃	3,5	--	--	--

15.4.67

- 47 -

337 162



Liquidus (°C)	941	963	1085	1060
Log = 4 (°C)	1177	1066	1454	982
Punto de recocido (°C)	--	--	747	552

Tabla 3

5

Resumen de ejemplos de resultados

Ejemplo 7

Tratamiento de intercambio de iones

10	Concentración K_2HPO_4 en agua (g/cc H_2O)	0,1	0,2	0,4	0,7	1,0	1,3
	Temperatura de tratamiento térmico, °C	552	552	552	552	552	552
	Tiempo de tratamiento térmico, min	5	5	5	5	5	5

15

Propiedades ópticas de vidrios sometidos a intercambio

	Máximo retraso óptico en μ /mm	0	335	1020	1040	1240	1040
20	Tensión de compresión superficial aproximada, en kg/cm^2	0	1200	3670	3730	4430	3730

	Profundidad de la tensión de compresión en micras	-	19	39	44	42	39
--	---	---	----	----	----	----	----

25

Módulo de rotura, de resistencia a la flexión, de vidrios sometidos a intercambio, en kg/cm^2 (valor medio de 5 muestras)

	Resistencia a la flexión (sin abrasión)	-	1180	3700	3390	3490	3430
	Resistencia a la flexión (con abrasión)	-	650	1150	945	1330	980

Tabla 3 (continuación)



Resumen de ejemplos de resultados

		<u>Ejemplo 8</u>					
		<u>Tratamiento de intercambio de iones</u>					
5	Concentración K_2HPO_4 en - agua (g/cc H_2O)	0,1	0,2	0,4	0,7	1,0	1,3
	Temperatura de tratamiento térmico, $^{\circ}C$	527	527	527	527	527	527
10	Tiempo de tratamiento tér- mico, min	5	5	5	5	5	5
		<u>Propiedades ópticas de vidrios sometidos a intercambio</u>					
15	Máximo retraso óptico, en m μ /mm	0	118	355	355	355	433
	Tensión de compresión super- ficial aproximada, en kg/cm 2	0	420	1270	1270	1270	1550
	Profundidad de la tensión de compresión, en micras	-	12	20	10	15	21
20		Módulo de rotura, de resisten- cia a la flexión, de vidrios sometidos a intercambio, en Kg/cm 2					
		<u>(valor medio de 5 muestras)</u>					
25	Resistencia a la flexión - (sin abrasión)	1050	1085	2220	3975	2880	2200
	Resistencia a la flexión - (con abrasión)	485	570	790	960	730	1090

22 APR 1967

Tabla 3 (continuación)

Resumen de ejemplos de resultados

		<u>Ejemplo 9</u>					
		<u>Tratamiento de intercambio de iones</u>					
5	Concentración K_2HPO_4 en - agua (g/cc H_2O)	0,1	0,2	0,4	0,7	1,0	1,3
	Temperatura de tratamiento térmico, °C	554	554	554	554	554	554
10	Tiempo de tratamiento tér- mico, min	30	30	30	30	30	30
		<u>Propiedades ópticas de vidrios sometidos a intercambio</u>					
15	Máximo retraso óptico en mu/mm	0	0	315	275	433	630
	Tensión de compresión super- ficial aproximada, en kg/cm^2	-	-	1130	985	1550	2250
	Profundidad de la tensión de compresión, en micras	0	0	78	62	16	64
20	Módulo de rotura, de resisten- cia a la flexión, de vidrios sometidos a intercambio, en kg/cm^2 (valor medio de 5 mues- tras)						
25	Resistencia a la flexión - (sin abrasión)	1150	1390	2810	2520	3730	3110
	Resistencia a la flexión - (con abrasión)	780	755	2200	1920	2620	2630

337 162

Ejemplo 10



5

Para demostrar más los principios de la presente invención, se llevó a la práctica la técnica de intercambio de iones con vidrio ordinario de óxido sódico-cal. Se debe observar que el vidrio de óxido sódico-cal, por sí mismo, tiene muy malas propiedades de intercambio de iones, pero de todas formas fué posible conseguir por la presente técnica de pulverización un intercambio de iones que es comparable al intercambio de iones conseguido por la técnica del baño fundido.

10

15

Unos pequeños tarros de vidrio de óxido sódico-cal, de diseño usual, similares a los usados para envasar alimento para niños, fueron formados en el equipo usual - para formar artículos de vidrio, y fueron sometidos a pulverización con una solución acuosa de K_2HPO_4 (1,3 g de K_2HPO_4 por cc de H_2O) inmediatamente después de su formación, y antes de su recocido. La temperatura de los tarros, en el punto de aplicación, fué de aproximadamente 371 a 485°C. Los tarros calientes revestidos, recientemente formados, fueron llevados luego por el túnel de recocido, para recibir el tratamiento normal a la temperatura de recocido que reciben las botellas en su manufactura.

20

25

Se ha determinado un perfil de temperaturas en este túnel de recocido, usando un termopar que se desplazaba unido al fondo de una botella. Esta determinación - del perfil de temperaturas indica que durante aproximadamente la mitad de los 5 minutos iniciales, la temperatura del fondo de la botella se estaba elevando desde aproximadamente 527°C, y luego, en los 5 min siguientes, el fondo de la botella estaba a una temperatura de 538 a 552°C.

30

15.4.67

- 51 - 337 162



Después de los 10 min primeros, desciende la temperatura. Al cabo de aproximadamente 15 min globales la temperatura se había reducido a 485°C, y al cabo de 20 min globales se redujo a aproximadamente 315°C, seguido aún por más en
 5 friamiento. El tiempo total de desplazamiento por el túnel es de aproximadamente 40 min. La temperatura de la porción de pared lateral de la botella que pasaba por el túnel - sería mayor que la temperatura del fondo, durante el periodo de calentamiento, y conservaría la temperatura del fon
 10 do durante el periodo de enfriamiento.

El vidrio de estas botellas tiene un punto de - recocido de aproximadamente 554°C y un punto de tensión - de 527°C. Este vidrio tiene la siguiente composición teórica, expresada como óxidos, en tanto por ciento en peso:

15	SiO ₂	72,0
	Al ₂ O ₃	1,9
	CaO	9,6
	MgO	4,2
	Na ₂ O	11,5
20	K ₂ O	0,4

Se trata de un vidrio usual para recipientes, de óxido sódico-cal-sílice. Su manufactura está descrita en muchos sitios, en la literatura, tal como el "handbook of Glass Manufacturing" (Manual de la manufactura del vidrio), de Tool-
 25 ley, publicado en 1953. Una composición de tanda típica - para este vidrio es la siguiente, en tanto por ciento en peso:

	Arena	57,1
	Carbonato sódico	15,8
	Cal con mucha calcita	5,9
30	Dolomita cruda	14,6

337 162

Sienita nefelínica 6,1
Torta de sal 0,5



5 Los tarros, después de salir del túnel de reco-
cido y de enfriarse hasta la temperatura ambiente, se la-
varon con agua del grifo. Los tarros tratados fueron trans-
parentes y brillantes, y en general tenían el aspecto de
tarros no tratados.

10 La capa de compresión superficial de los tarros
tratados fué evaluada por los métodos antes descritos. Se
observó una capa de tensión de compresión de aproximadamen-
te 10 micras de profundidad, con un retraso óptico máximo
de aproximadamente 3,93 u/cm. Esto equivale a una tensión
de compresión de aproximadamente 1410 kg/cm^2 . En el tarro
de vidrio tratado se observó un aumento correspondiente -
15 de la resistencia.

20 El procedimiento de la presente invención no está
limitado a las composiciones específicas de vidrio que se
usaron para los ejemplos anteriores. El procedimiento es
aplicable a muchos otros tipos de vidrios que han sido so-
metidos a intercambio de iones, usando sales de metal al-
calino de ácidos inorgánicos, en forma fundida, y a otros
tipos de vidrio, especialmente vidrio de silicato que con-
tiene iones de metal alcalino capaces de experimentar in-
tercambio de iones.

25 W.A. Weyl y E.C. Marboe, en su libro titulado -
"The constitution of Glass" (La constitución del vidrio),
vol. II, parte 1ª, publicado en 1964 por Interscience Pu-
blishers, división de John Wiley & Son, Inc., de New York,
New York, presentan información relativa a muchos tipos de
30 vidrios inorgánicos representativos. Un cierto número de

15.4.67



42

estos tipos de vidrios inorgánicos no son el vidrio usado en la presente invención, ya que no contienen óxido de metal alcalino y, por tanto, no son útiles en la presente - invención, que requiere un óxido de metal alcalino, es de
5 cir, un metal alcalino unido a través de un oxígeno a la estructura básica formadora del vidrio. Los vidrios representativos útiles en la presente invención son los vidrios de silicato de metal alcalino, conteniendo los silicatos de metal alcalino óxido u óxidos alcalinotérreos en canti-
10 tad sustancial, lo que Weyl y Marboe denominan silicatos alcalino-alcalinotérreos, aluminosilicatos alcalinos y borosilicatos alcalinos. Entre otros vidrios de silicato - útiles en la presente invención se incluyen los vidrios - de óxido de metal alcalino-óxido de circonio-sílice, vi-
15 drios de óxido de metal alcalino-óxido de titanio-sílice, así como los vidrios de plomo-silicato alcalino mencionados en la pág. 4 del libro de E.B. Shand, antes mencionado. Algunos de los vidrios de fosfato contienen óxido de metal alcalino, como se puede ver en la pág. 581 del libro Weyl
20 y Marboe, antes mencionado, y tales vidrios pueden ser - tratados por el procedimiento de la presente invención, para formar artículos de la invención.

Por lo que antecede se vé que hay muchos tipos de vidrios de silicato que contienen sílice y óxido de me-
25 tal alcalino. Algunos contienen otro u otros óxidos adicionales, que son formadores reales o probables de vidrio, y algunos contienen otros óxidos como modificadores del vidrio, según es usado este término por Weyl y Marboe. Tales elementos químicos se muestran en la Tabla XXIII de la pág.
30 225 del vol.I (publicado en 1962) de su libro, antes men-



cionado. Algunos contienen tanto otros formadores de vidrio como otros modificadores del vidrio. Estos vidrios de silicato que contienen óxido de metal alcalino tienen composiciones que contienen los siguientes componentes, en los intervalos indicados de tanto por ciento:

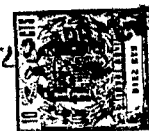
		<u>‰ en peso</u>
	SiO ₂	35-38
	H ₂ O	1-48
	Al ₂ O ₃	0-40
5	CaO	0-15
	MgO	0-28
	BaO	0-15
	SrO	0-15
	B ₂ O ₃	0-15
10	ZrO ₂	0-25
	TiO ₂	0-12
	SnO ₂	0-2
	P ₂ O ₅	0-10
	As ₂ O ₅	0-3
15	Sb ₂ O ₅	0-3

donde H₂O se refiere a la totalidad de óxido de metal alcalino, y cuando el óxido de metal alcalino es óxido de litio, óxido potásico, óxido de rubidio u'óxido de cesio, constituye como máximo aproximadamente el 25% en peso de la composición de vidrio. El contenido de óxido de metal alcalino que ha de ser al menos parcialmente reemplazado en una capa superficial por otro óxido de metal alcalino, constituye preferiblemente al menos el 2%, y para vidrios que no sean vidrios cerámicos se prefiere especialmente que constituya al menos el 5%.

337162

30
15.4.67

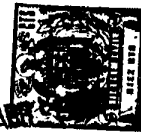
Para aquellas composiciones de vidrio que son



térmicamente cristalizables para formar vidrios cerámicos, el óxido de antimonio u óxido de arsénico forma parte del material de tanda para formar el vidrio. Se usa hasta aproximadamente 1% en peso de cualquiera de ellos, o del total de ellos. Se usan como agente de afinación o agente de oxidación. La mayoría de estos óxidos se pierden por evaporación en el horno de hacer el vidrio, de manera que la composición final de vidrio contendrá realmente como máximo solo unas pocas décimas, como tanto por ciento. Cuando se usa óxido de arsénico como agente de afinación, generalmente se usa también en la tanda una pequeña cantidad de nitrato sódico, pero no se indica.

El fluor, como sal, se usa corrientemente en el material de tanda, como aditivo, en cantidad que generalmente no excede de 0,3% en peso sobre la composición final. Se cree que el fluor ayuda a la cristalización, pero su contenido en la composición está limitado a un valor bajo, debido a que acelera la cristalización, a veces con un efecto exotérmico indeseable.

Dentro de esta composición de vidrio, será evidente para las personas versadas en la técnica que hay límites más estrechos para los intervalos de los óxidos individuales, según cuales estén presentes para formar una mezcla compatible, en forma de masa fundida, que cuando se enfríe se convierta en un vidrio. Por sí mismos, estos vidrios no son parte de la presente invención. En vez de ello, son los materiales que son tratados por el procedimiento de la invención para formar los artículos perfeccionados de vidrio. Sin embargo, más adelante se presentan diversas clases de vidrios, dentro de este tipo amplio, con



el fin de ilustrar la variación citada de vidrios útiles en la presente invención.

El vidrio de silicato más sencillo que contiene óxido de metal alcalino es el tipo binario. Como se indica en la pág. 17 del libro titulado "Glass-Ceramics" (Vidrios cerámicos), de P.W. McMillan, publicado en 1964 como edición de los EE. UU., por Academic Press Inc., de New York, New York, se pueden preparar vidrios de dos componentes por combinaciones de óxidos de metal alcalino con sílice, óxido bórico o pentóxido de fósforo. En el caso de la sílice, hay la siguiente limitación del máximo tanto por ciento en moles de óxido de metal alcalino: 40% para el óxido de litio; 47% para el óxido sódico, y 50% para el óxido potásico. Con mayor contenido de óxido de metal alcalino, habrá cristalización o desvitrificación durante el enfriamiento de la masa fundida. En tales vidrios binarios, la sustitución de parte de un metal alcalino por otro, según el procedimiento de la presente invención, requeriría usualmente factores de tiempo y temperatura económicamente no factibles actualmente. Además, las mezclas de óxidos de metal alcalino en vidrios binarios de óxido de metal alcalino-sílice tienen coeficientes de expansión que muestran un máximo para una relación específica y el intercambio parcial de un metal alcalino con otro no produciría refuerzo del vidrio. De nuevo es evidente que el tanto por ciento en moles de sílice no debe ser demasiado alto ni demasiado bajo, al menos en el caso de la sustitución de sodio por potasio. Tales coeficientes de expansión se muestran en la Tabla III, pág. 496 del libro de Weyl y Marboe antes mencionado.

15.4.67

337 162



En vista de lo que antecede en relación con un sistema binario, los vidrios preferidos usados en la presente invención son aquellos que contienen otros óxidos metálicos y/o otros formadores de redícula de vidrio además de óxido de metal alcalino y sílice. En lo que sigue se presentan diversos ejemplos de sistemas de vidrio de componentes múltiples.

Un ejemplo es la clase de vidrios compuestos - por sílice, uno o más óxidos de metal alcalino y uno o más óxidos de metal alcalinotérreo. Un vidrio corriente, que representa a esta clase, es el vidrio de álcali-cal-sílice, tal como el usado para vidrio para cristales de ventanas, vidrio de placas y vidrio de recipientes. En estos vidrios comerciales, el contenido de óxido de metal alcalinotérreo es usualmente cal o una mezcla de óxido cálcico y magnésico, tal como la presente en una cal dolomítica. La composición aproximada de tales vidrios comerciales, en tanto por ciento, es la siguiente: 70-74% de sílice, 12-16% de óxido sódico, 10-13% de total de óxido cálcico más magnésico, o 8-12% de óxido cálcico y 1-4% de óxido magnésico. La alúmina está presente en aproximadamente 0,5-1,5% en peso, para el vidrio de cristales y de placas, mientras que para el vidrio de recipientes es usualmente 1,5-2,5%, pero en algunos casos es mayor que 5%. Este vidrio de bajo contenido de alúmina puede ser sometido a intercambio de iones, para perfeccionar su resistencia, como lo ponen en evidencia algunos de los ejemplos anteriores.

La solicitud de patente EE.UU. serie núm. 504.160, antes mencionada, expone que es posible proporcionar un vidrio de óxido de metal alcalino-óxido de



metal alcalinotérreo-sílice, que contiene una cantidad de alúmina tan pequeña (o que no contiene alúmina) que por intercambio de iones tiene una resistencia perfeccionada, incluso después de un grado sustancial de abrasión.

5 El perfeccionamiento de la resistencia a la flexión de tal vidrio, usando el procedimiento de la presente invención, es ilustrado por el anterior Ejemplo 3.

Otra clase de vidrios dentro del amplio tipo de vidrios de silicato de metal alcalino es el vidrio de plomo-silicato de metal alcalino, en el que el óxido de metal alcalino es óxido potásico, solo o con óxido sódico, como se muestra en la Tabla I-1, pág. 4, del libro de Shand antes mencionado. Análogamente, otra clase de vidrios es el sistema de vidrio de borosilicato, ilustrado por los vidrios nº 10, 11 y 12 de la Tabla I-1.

Otra clase de vidrios útil en la presente invención son las composiciones de vidrio de aluminosilicato alcalino, expuestas en la solicitud de patente EE.UU. serie nº 181.887, presentada el 23 de marzo de 1.962, en la que se basan en parte la patente francesa nº 1.329.124 y la patente sudafricana nº 62/2353. En esta solicitud de patente EE.UU. se expone el amplio intervalo de tal composición, en tanto por ciento en peso: 50-75% de sílice; al menos 5% y preferiblemente 10-25% de alúmina; y al menos 5%, preferiblemente 10-25% de Na₂O, constituyendo preferiblemente el contenido de alúmina y Na₂O al menos el 15% de la composición de vidrio y constituyendo estos dos más la sílice, al menos el 85% de la composición de vidrio. Se indica que los óxidos metálicos divalentes, óxido potásico, óxido de boro, óxido de titanio, pentóxido de fósfo

15.4.67



ro y fluor, pueden estar presentes hasta un contenido individual máximo del 10%, y colectivamente hasta un máximo del 15%. También se indica que puede haber óxido de litio presente, pero no debe exceder del 1%. Debido a que algunas de estas limitaciones están basadas en que se consiga la gran resistencia incluso después de la abrasión, tal limitación, aunque preferida, no es limitación de la presente invención.

Otra clase de vidrios del amplio tipo de óxido de metal alcalino-sílice, es el vidrio de silicato de litio descrito en la solicitud de patente EE.UU. serie nº 181.886, presentada el 23 de marzo de 1962, en la que se basan la patente francesa nº 1.329.125 y la patente sudafricana nº 62/2352. La solicitud EE.UU. expone que este vidrio contiene, en peso, 46-88% de sílice y 4-29% de óxido de litio. Este vidrio puede contener alúmina, que constituye el resto, si hay, pero la relación entre sílice y alúmina debe ser al menos 2:1. Así se ve que esta clase de vidrios puede ser el tipo binario antes mencionado, pero cuando hay alúmina presente es el aluminosilicato de metal alcalino también mencionado antes. En vez de alúmina, o de parte de élla, puede estar presente uno o más de los siguientes constituyentes: óxido de circonio, óxido de titanio y óxido de boro. Además, pueden estar presentes otros óxidos de metal alcalino, concretamente óxido sódico y óxido potásico, junto con óxido de plomo (PbO) y fluor, hasta un total de 15% en moles. Desde luego, algunas de estas limitaciones se refieren a composiciones que proporcionan la máxima resistencia mecánica después de la abrasión, pero éllo no es



limitación de la presente invención, en su sentido más -
amplio.

Otra clase de vidrios que contienen iones de me-
tal alcalino intercambiables es la composición de vidrio
5 expuesta en la solicitud de patente EE.UU. serie nº 181.888,
presentada el 23 de marzo de 1962, en la que se basan la
patente francesa nº 1.329.126 y la patente sudafricana -
nº 62/2354. En esta solicitud EE.UU., esta composición
de vidrio se describe como constituida por al menos 10%,
10 preferiblemente al menos 20% en peso de óxido sódico, al
menos 5% en peso de óxido de circonio, y el resto de síli-
ce, salvo por el óxido de litio, si lo hay, que normalmen-
te no debe exceder de 1% en peso, y salvo por ingredientes
compatibles opcionales, incluyendo metales u óxidos diva-
15 lentes, óxido potásico, óxido de boro, pentóxido de fósfo-
ro, óxido de titanio y fluor, que individualmente pueden
estar presentes en cantidad de hasta 10% en peso, y colec-
tivamente pueden estar presentes en cantidad de hasta 15%
en peso. En el sistema ternario de vidrio, la composición
20 puede ser, por ejemplo, de 60 a 75% en peso de sílice, de
5 a 20% en peso de óxido de circonio, y 20% en peso de -
óxido sódico. De nuevo, algunas de estas limitaciones, que
no se refieren a la formación del vidrio, no son limitacio-
nes precisas en relación con la presente invención.

25 La solicitud de patente EE.UU. serie nº 228.255,
presentada el 4 de octubre de 1962, en la que se basa la
patente francesa nº 1.375.995, expone que los vidrios de
silicato alcalino-alcalinotérreos, que pueden contener -
alúmina, óxido de boro y diversos óxidos inorgánicos compa-
30 tibles, se pueden someter a intercambio de iones usando

15.4.67

337162



sales de metal alcalino. Estos vidrios contienen, en peso, más de 40%, por ejemplo 65-75% de sílice, 0-15% de óxido de boro, 0-35% de alúmina, 0-25% de óxido cálcico, óxido de magnesio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido de plomo y/o óxido de cinc, y combinaciones de ellos, 0-10% de óxido de titanio, 0-10% de óxido potásico y 2-20% de óxido sódico y/o óxido de litio. Se describen composiciones típicas de vidrios, que son sometidas a intercambio de iones para reforzar al vidrio.

10 La solicitud de patente EE.UU. serie nº 249.790, presentada el 7 de enero de 1.963, en la que se basa en parte la patente sudafricana nº 63/5619, expone composiciones de vidrio, similares a las de la anterior solicitud de patente EE.UU. en la que se basa la patente francesa nº 1.375.995, como capaces de intercambio de iones. Estas composiciones contienen, en peso, 65-75% de sílice, 10-20% de óxido sódico, 0-5% de óxido potásico, 3-15% de óxido cálcico, 0-10% de óxido magnésico, 0-5% de alúmina y 0-5% de óxido de bario. Algo del óxido sódico puede ser reemplazado por óxido potásico adicional.

20 La solicitud de patente EE.UU. serie nº 252.324, presentada el 18 de enero de 1963, en la que se basa en parte la patente sudafricana nº 63/5747, expone otra clase de composiciones de vidrio que son silicatos alcalinos que contienen óxido magnésico y/o óxido de cinc, con o sin alúmina. En estas composiciones puede no haber óxidos de metal alcalinotérreos. Se dice que estos vidrios contienen, en peso, más de 40%, por ejemplo 55-75% de sílice, 0-40% de alúmina, 0-25% de óxido cálcico, óxido magnésico, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido de plomo y/o óxido de

22 ABR.



cinc, y combinaciones de ellos, 0-10% de óxido de titanio, 0-10% de óxido potásico y 2-20% de óxido sódico y/o óxido de litio. El siguiente es un intervalo representativo de tal composición de vidrio:

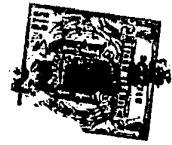
5		<u>% en peso</u>
	SiO_2	55-70
	Al_2O_3	1-30
	MgO y/o ZnO	3-10
	Li_2O	2-8
10	Na_2O	4-8
	K_2O	0-2

La solicitud de patente EE.UU. serie nº 264.708, presentada el 12 de marzo de 1963, en la que se basa en parte, la patente sudafricana nº 63/5619, se refiere a composiciones similares de vidrio, en las que se requiere que contengan óxido de litio. El siguiente es un intervalo representativo de tal composición de vidrio:

		<u>% en peso</u>
	SiO_2	55-75
20	Li_2O	3-20
	Na_2O	1-22, si lo hubo
	K_2O	0-5
	Al_2O_3	10-30, si lo hubo
	MgO y/o ZnO	0-5
25	ZrO_2	3-20, si lo hubo
	Al_2O_3 y ZrO_2	13-33

siendo la relación molar de Li_2O a Na_2O de 0,2:1 a 5:1, y cuando hay alúmina presente hay fluor presente, como agente de afinación. Además de los óxidos anteriores, tales vidrios pueden contener, en peso, 0-10% de óxido de tita

30
15.4.67



5 nio, 0-3% de óxido de bario y/o óxido de plomo, y 0-1%
de Sb_2O_3 , As_2O_3 , pentóxido de fósforo y fluor. Puede ha-
ber óxido cálcio presente, en cantidad no indicada. Usual
mente, cuando hay presente tanto óxido de litio como óxi-
do sódico, su total combinado está comprendido entre 5 y
25% en peso.

10 Todas las anteriores clases de vidrio son el -
primero de los tres tipos de vidrio antes mencionados en
la descripción del término "vidrio" que antecede. Las com-
posiciones de vidrio del segundo y tercer tipos de tal -
definición se describen a continuación, pero algunas de
ellas, como los vidrios cerámicos, resultantes al menos
de un tratamiento térmico específico, pueden no ser some-
tidas a intercambio de iones, aunque son sometidas a in-
15 tercambio de iones como la composición de vidrio térmica-
mente cristalizable. Esta limitación no es peculiar al
presente procedimiento. En vez de ello, ha sido descubier-
ta como limitación cuando se usó el procedimiento usual
de intercambio de iones, en el que se utiliza un nitrato
20 de metal alcalino fundido.

25 Los vidrios cerámicos usados preferiblemente
en la presente invención son opacos o translúcidos. Son
especialmente preferidos los vidrios cerámicos opacos -
que contienen una multiplicidad de cristales en una ma-
triz de vidrio, donde el diámetro medio de los cristales
opacos individuales es menor que aproximadamente 30 mi-
cras, según la dirección más grande. El coeficiente li-
neal medio de expansión térmica de estos vidrios cerámi-
cos opacos es generalmente menor de aproximadamente $20 \times$
30 $10^{-7}/^{\circ}C$ (entre 25 y $300^{\circ}C$).

337162



En la patente EE.UU. nº 2.920.971, se dan ejemplos de composiciones de vidrios de silicato térmicamente cristalizables. Sobre la base de los contenidos reales - de diversos ingredientes en estos vidrios presentados en tal patente, el intervalo de composiciones es el siguiente:

	<u>% en peso</u>
	SiO ₂ 56,1 - 73,1
	Al ₂ O ₃ 12,1 - 15,3
10	Li ₂ O 3,0 - 5,2
	Na ₂ O 0 - 1,7
	K ₂ O 0 - 0,2
	CaO 0 - 11,1
	MgO 0 - 8,8
15	TiO ₂ 4,5 - 13,8
	ZrO ₂ 0 - 3,9

En algunas de estas composiciones hay fluor presente, como agente de afinación. Estas composiciones, tras cristalización térmica controlada, son vidrios cerámicos, y algunas de ellas, con tal de que haya un tratamiento térmico adecuado, son capaces de intercambiar iones litio del vidrio cerámico con un metal alcalino de un baño de sal inorgánica, y por tanto son capaces de ser sometidas a intercambio de iones por el método de la presente invención.

En la patente EE.UU. nº 3.157.522 se expone una clase de vidrio, y vidrios cerámicos del mismo. El intervalo de composición es el siguiente:

	<u>% en peso</u>
	SiO ₂ 55-75
30	Al ₂ O ₃ 12-36

15.4.67

337 162

% en peso

22



Li_2O	2-15
TiO_2	3-7
SiO_2 y TiO_2	58-82

5 constituyendo los ingredientes indicados al menos el 95% de la composición, y estando comprendida la relación en peso de Li_2O a Al_2O_3 entre 0,1:1 y 0,6:1.

10 Otra clase de composición de vidrio térmicamente cristalizable que se puede someter a intercambio de iones en la forma de vidrio, y que por tratamiento térmico adecuado se puede someter a intercambio como vidrio cerámico, se expone en la patente japonesa Showa 37-15320, presentada el 27 de septiembre de 1962. El intervalo de esta composición es el siguiente:

15

% en peso

SiO_2	48-73
Al_2O_3	14-35
Li_2O	4-10
ZrO_2	2-6

20

y donde la suma de los ingredientes indicados, aparte del óxido de circonio, es mayor que el 85% de la composición.

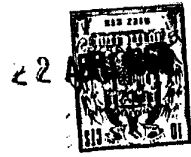
25

En la patente belga nº 609.529 se describe otra composición de vidrio térmicamente cristalizable, que tiene la siguiente composición:

% en peso

SiO_2	48-73
Al_2O_3	14-25
Li_2O	4-10
TiO_2	0-1,8

30



% en peso



2-6

5 donde el total de los ingredientes indicados, aparte del óxido de titanio y óxido de circonio, constituye al menos el 85% del vidrio. Muchas de las composiciones específicas expuestas contienen 3% en peso de B₂O₃.

10 En la patente belga nº 633.889 se exponen composiciones de vidrio térmicamente cristalizables, y vidrios cerámicos de ellas, pudiéndose someter ambos a intercambio de iones para reemplazar un ión de metal alcalino por otro. Tales composiciones contienen sílice, alúmina, óxido de litio, óxido de boro y 3-7% en peso de MgO y/o ZnO, más una pequeña cantidad de un agente de nucleación. El intervalo típico de composiciones indica que el contenido de sílice 15 sería de 55 a 66% en peso, el contenido de alúmina sería de 13 a 22% en peso, y el contenido de óxido de litio sería de 2,5 a 5% en peso.

20 Otra clase de composiciones de vidrio térmicamente cristalizables que se pueden someter a intercambio de iones está expuesta en la patente EE.UU. nº 3.170.805, en la que los principales constituyentes son sílice, óxido de litio y óxido de cinc, en los intervalos, en tanto por ciento en peso, de 34-81, 2-27 y 10-59 respectivamente. Pueden estar presentes otros constituyentes que se indican, 25 y P₂O₅ en cantidad de 0,5 a 6% en peso, cuando se usan agentes de nucleación metálicos.

30 Se exponen composiciones de vidrio térmicamente cristalizables, y vidrios cerámicos de ellas, en la solicitud de patente EE.UU. serie nº 464.147, presentada el 15 de junio de 1965, por Clarence L. Babcock, Robert A. Bus-

15.4.67

337 162

22 ABR. 1958



diecker y Erwin C. Hagedorn, con cesionario común, titula da "Producto y procedimiento para formarlo". Esta clase - de composición de vidrio contiene los siguientes ingredien tes:

5		<u>% en peso</u>
	SiO ₂	50-75
	Al ₂ O ₃	16-35
	Li ₂ O	3-5,5
	Agente de nucleación	variable
10	Li ₂ O y agente de nuclea ción	al menos 5,5

La exposición, en cuanto a la aplicación de materiales de tanda y método de manufactura del vidrio, el tratamiento térmico del vidrio para obtener vidrios cerámicos, se incorpora aquí por referencia.

La cantidad de agente de nucleación, tal como - óxido de titanio y óxido de circonio, depende de la compo sición concreta y del agente de nucleación concreto, o - combinación de agentes de nucleación, etc. Puede haber - óxidos metálicos presentes como colorantes, en cantidad - de 0,005 a 2% en peso. Para proporcionar características menores de expansión al vidrio cerámico que se puede for mar con la composición de vidrio, los componentes son los siguientes:

25		<u>% en peso</u>
	SiO ₂	56-68
	Al ₂ O ₃	18-27
	Li ₂ O	3,4-4,5
	CaO	0-3
30	ZnO	0-2

337 162



		<u>en peso</u>
	B_2O_3	0-4
	TiO_2	0-6
	ZrO_2	0-3
5	MgO	0-3
	Na_2O	0-1
	P_2O_5	0-3
	(SiO_2 y Al_2O_3)	al menos 82
	(SiO_2 , Al_2O_3 ,	
10	B_2O_3 y P_2O_5)	86-91
	(CaO , MgO , ZnO y	
	Na_2O)	2,5-6
	(SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5	
	y Li_2O)	no más de 93
15	TiO_2 y ZrO_2	2-6

cuando la relación entre el conjunto de CaO , MgO , ZnO , Na_2O más B_2O_3 y el Li_2O es menor que 2,4, y la relación entre SiO_2 y Al_2O_3 no es mayor que 3,3, y preferiblemente no mayor que 3,8.

20 Otra clase de composiciones de vidrio, como vidrio térmicamente cristalizabile y vidrios cerámicos, es el tema de dicha solicitud de patente EE.UU. serie nº - 352.958. El intercambio de iones en esta composición, como vidrio térmicamente cristalizabile, es ilustrado por el anterior Ejemplo 6. La composición, en tanto por ciento en peso, consiste esencialmente en:

	SiO_2	66-73
	Al_2O_3	15-19
	Li_2O	2,5-4
30	MgO	3-7,7

337 162

	ZrO ₂	1-1,7
	TiO ₂	1- < 1,9
	SnO ₂	0-1,7
	P ₂ O ₅	0-3
5	BaO	0-5
	ZnO	0-3



donde el tanto por ciento total, en peso, de ZrO₂, TiO₂, SnO₂ y P₂O₅ es al menos 2,8, y el tanto por ciento total, en peso, de Li₂O y MgO es de 6,3 a 10,5.

10 Las composiciones de vidrio de las solicitudes de patente EE.UU. que se presentan en los párrafos inmediatamente anteriores, forman vidrios cerámicos que contienen beta-eucryptita y/o beta-espodúmeno. Se han desarrollado composiciones de vidrio, para vidrios cerámicos térmicamente cristalizables, donde los cristales o cristallitos, u otros materiales, incluyendo aquellos en que la fase cristalina es nefelina. Tales composiciones de vidrio pueden ser sometidas a intercambio de iones, al menos como vidrio térmicamente cristalizable. Una clase de tales composiciones está expuesta y reivindicada en la solicitud pendiente de patente EE.UU. serie nº 371.089, presentada el 28 de mayo de 1964, por William E. Smith, con cesionario común, y titulada "Vidrio, productos cerámicos y método". Esta composición contiene los siguientes ingredientes:

	<u>% en peso</u>
SiO ₂	44-52
Al ₂ O ₃	22-29
Na ₂ O	15-22
30 TiO ₂	6-12



22

% en peso

K ₂ O	0-3
SiO ₂ y Al ₂ O ₃	69-76
Na ₂ O y K ₂ O	17-22

5 donde la relación en peso entre SiO₂ y el conjunto de -
 NaO₂ y K₂O está comprendida entre 2,1 y 3, y la relación
 molar entre el conjunto de Na₂O más K₂O y Al₂O₃ es al me
 nos igual a 1,02. El intervalo de Na₂O usualmente preferi
 10 de materiales de tanda y método de manufactura del vidrio,
 los tratamientos térmicos del vidrio para obtener vidrios
 cerámicos, son incorporados aquí por referencia.

15 Otra clase de composiciones de vidrio que forman
 nefelina como fase cristalina en un vidrio cerámico, con-
 tiene los siguientes ingredientes:

% en peso

SiO ₂	45-57
Al ₂ O ₃	29-38
Na ₂ O	13-22
20 TiO ₂	1-3 [¶]
ZrO ₂	1-4 [¶]
BaO	2-14 [¶]
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ y Na ₂ O	al menos 95

25 [¶] En exceso sobre el 100% de la suma de SiO₂,
 Al₂O₃ y Na₂O. El LiO₂, K₂O, P₂O₅ y óxidos de metal bivalen
 te pueden estar presentes en un total de menos de 5%.

30 En la patente británica nº 369.328 se exponen -
 composiciones de vidrio que se pueden someter a intercam-
 bio de iones por sustitución de un ión de metal alcalino.
 Tal sistema de vidrio contiene óxido sódico, alúmina y -

15.4.67

337 162



sílice, con óxido de titanio como agente de nucleación, en combinación con uno o más agentes adicionales. El contenido de Na_2O es de 7 a 34% en moles. Los óxidos metálicos usados en combinación con el óxido de titanio se relacionan en la patente británica, y se indica que deben -
5 constituir al menos el 1,9% en moles por encima del total de moles de sílice, alúmina, óxido sódico, óxido potásico y óxido cálcico de la composición de vidrio, para proporcionar un vidrio térmicamente cristalizabile de forma controlada. Una vez cristalizado, el vidrio cerámico contiene una fase cristalina nefelínica.

La patente belga nº 618.738, que reivindica una prioridad basada en la solicitud de patente EE.UU. nº -
182.075, presentada el 23 de marzo de 1962, se refiere a un procedimiento en el que se evita el uso de un baño de sales fundidas para intercambiar iones de un metal alcalino, de un vidrio que tiene gran contenido de alúmina, con un metal alcalino diferente, de una sal o mezcla de sales. Los contenidos de alúmina de los vidrios tratados en los
15 ejemplos son mayores que el 15% en peso, calculado sobre el vidrio. Se indica que los nitratos de metal alcalino son particularmente adecuados como componentes intercambiadores de iones, de la pasta. Se usa un fluido inerte. Se indica que el revestimiento seco obtenido con la pasta con
20 tiene al menos 10%, en general 25%, y preferiblemente de 50 a 75% en peso de la sal de metal alcalino, tal como nitrato de metal alcalino. El resto del revestimiento seco es preferiblemente un material tipo arcilla, tal como ocre (mezcla de arcilla y óxido de hierro), debido a que
25 forma un revestimiento adherente sobre el vidrio. Se ense



ma el uso de carbonatos de bario y aluminio, como sustitutos de todo o parte del ocre. Aparentemente, las temperaturas usadas en el procedimiento de intercambio son menores que los puntos de tensión del vidrio, pero están por encima de los puntos de fusión de los nitratos de metal alcalino usados. Aparentemente, el ocre, u otro material comparable, asegura simplemente que el nitrato de metal alcalino permanece en contacto con la superficie del vidrio. Después del tratamiento de intercambio de iones, el revestimiento es eliminado mecánicamente, tal como frotando la superficie del vidrio, aparentemente debido a que la arcilla queda cocida sobre el vidrio. En el procedimiento de la presente invención, la capa de material se puede eliminar, después del tratamiento de intercambio de iones, simplemente lavando con agua, en algunos casos, y en otros casos con ácido nítrico diluído.

Cuando se hacen recipientes de vidrio por la técnica de formación de soplado y soplado, partiendo de una masa extruída de vidrio fundido, la capa superficial interior está sustancialmente exenta de defectos superficiales, y se puede considerar como superficie prístina. Si tal recipiente es sometido a intercambio de iones por inmersión en un baño de sal fundida, para poner en contacto con sal la superficie exterior, los vapores de la sal entrarán en contacto con la superficie interior del recipiente, si no está cerrado. El resultado será la obtención de una botella más débil, ya que el intercambio de iones de la superficie prístina debilitará a aquella superficie. Este indeseable intercambio de iones en la superficie interior no tiene lugar en el presente procedi-

15.4.67

337 162



miento.

5 La pulverización usada en los ejemplos se obtuvo usando una pistola manual De Vilbiss (tipo nº P-EGA-502-390F), hecha por De Vilbiss Co., y usando aire a presión como gas vehículo.

10 Cuando el procedimiento de intercambio de iones de la presente invención se efectúa pulverizando, para formar la capa, mientras el vidrio está en o cerca de su punto de recocido, y manteniéndolo luego a aquella temperatura, tiene lugar algo de ataque químico del vidrio si la sal es carbonato potásico, y el vidrio es vidrio flintglas usual, como se usa en los Ejemplos 1, 2 y 4. Esto se puede evitar o reducir al mínimo de un cierto número de maneras. Una manera es usar las composiciones de vidrio de la solicitud de patente EE.UU. serie nº 504.160, mencionada en 15 el Ejemplo 3, y alguna de las composiciones de la solicitud de patente mencionada en el Ejemplo 5, es decir, aquellas composiciones que están sustancialmente exentas de cal. Otra forma es usar una mezcla de carbonato de metal alcalino y otra sal del metal alcalino, por ejemplo el 20 cloruro. Otra técnica consiste en someter el vidrio a pulverización mientras está a una temperatura sustancialmente menor, y elevar luego su temperatura para el intercambio de iones. Aún otra forma consiste en usar una temperatura menor para el tratamiento de intercambio de iones. 25 Además, la aparición de una superficie atacada químicamente, si es indeseable para ciertos productos, se puede perfeccionar por un revestimiento de un material orgánico de índice de refracción sustancialmente análogo. Además, para 30 ciertos productos, la corrosión en áreas predeterminadas,



por este procedimiento, es posible y dará una resistencia reforzada en aquellas áreas, y/o efectos ornamentales reforzados.

5 El procedimiento de la presente invención puede proporcionar, además de la resistencia perfeccionada, una coloración del vidrio. Esta coloración se consigue incorporando, en la capa de material consistente esencialmente en sal o sales de metal alcalino, según se han definido antes, una sal de un ión metálico pesado coloreado, tal como cobalto, que proporcionará una difusión del metal coloreado por el vidrio, durante el tratamiento a temperatura elevada para el intercambio de iones, preferiblemente con la sal de metal alcalino (carbonato) y a la temperatura del intercambio de iones con ataque químico, como se ha mencionado antes. Otros metales pesados son el hierro y níquel. Sus sales pesadas, que se usan, no funden a la temperatura elevada usada para el intercambio de iones. Así, sus sales coloreadas son, por ejemplo, cloruros, carbonatos y sulfatos de metales pesados. Tales sales constituyen menos de aproximadamente 10%, y preferiblemente menos de aproximadamente 5%, en peso, del contenido de sal de metal alcalino en la capa sólida formada sobre el vidrio en la primera etapa del procedimiento de intercambio de iones.

25 Se ha mencionado en diversos ejemplos el ácido nítrico diluido como agente usado para eliminar el carbonato de metal alcalino, específicamente carbonato potásico, de la superficie del vidrio, después del intercambio de iones. Fue ácido nítrico 3N. Se han usado otras concentraciones de ácido nítrico acuoso. De hecho, el carbonato

15.4.67



potásico, por ejemplo, se puede eliminar por simple lavado con agua, pero tal eliminación requiere más tiempo, y se usa mayor volumen de líquido de lavado. Por tanto, desde luego, la concentración de ácido nítrico se puede hacer -
5 variar mucho, para proporcionar una eliminación sencilla de la capa de sal de la superficie del vidrio.

Para las personas versadas en la técnica serán evidentes modificaciones de la presente invención. Por tan-
to, la descripción anterior se ha presentado con fines de
10 ilustración, y no con el fin de limitar la invención, que solo está limitada por las reivindicaciones siguientes.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en Estados Unidos de América, con fecha 23 de fe-
brero de 1.966, bajo el número 529.215 y 23 de diciembre
15 de 1.966 bajo el número 604.169, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-
trial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se
20 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

1.- Procedimiento para tratar un artículo com-
puesto por un vidrio inorgánico que contiene iones de un
25 metal alcalino, expresado como óxido, que comprende: (1)
formar sobre al menos una zona de una superficie de dicho



vidrio del artículo una capa, sustancialmente continua,
de un material consistente esencialmente en una sal de -
un metal alcalino diferente, estando presente en dicho -
vidrio dicho óxido de metal alcalino, que está en dicho
5 vidrio al menos en una capa superficial en dicha zona,
en cantidad de al menos aproximadamente 2% en peso, ex-
presado como equivalentes molares de óxido sódico; (2)
mantener dicha zona superficial de vidrio y dicha capa
de material a una temperatura elevada, suficientemente
10 alta y durante un periodo de tiempo suficiente solo para
que algo de dicho metal alcalino del vidrio, que está -
en la capa superficial del vidrio, sea intercambiado con
dicho metal alcalino diferente, proporcionando una capa
superficial con tensión de compresión en el artículo de
15 vidrio, en dicha capa, pero durante un tiempo insuficien-
te para proporcionar en grado sustancial tal intercambio
de iones en la porción interior del vidrio del artículo,
y durante un tiempo insuficiente para proporcionar un re-
lajamiento sustancial de tensiones en dicho vidrio, en -
20 dicha capa superficial de dicha zona; y (3) enfriar el
artículo de vidrio hasta una temperatura a la que no ten-
ga lugar dicho intercambio de iones; siendo sólida a di-
cha temperatura elevada dicha capa de material y dicha
sal de metal alcalino que está en élla, y siendo separa-
25 ble de dicho vidrio después de haberse mantenido a dicha
temperatura elevada.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
donde dicha sal de metal alcalino constituye al menos el
90% en peso de dicha capa de material formada en dicha -
zona de dicho vidrio.

15.4.67

- 77 - 337 162



3.- Procedimiento según la reivindicación 2, donde el vidrio inorgánico es un vidrio de silicato, y dicho óxido de metal alcalino de dicho vidrio constituye, expresado como equivalente molar de óxido sódico, al menos el 5% en peso del vidrio, en al menos dicha capa superficial de dicha zona del vidrio.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, donde dicha temperatura elevada está comprendida entre aproximadamente 200°C y aproximadamente 760°C, y el periodo de tiempo está comprendido entre unos pocos segundos y aproximadamente 24 horas.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, donde dicho vidrio es distinto de un vidrio cerámico, y donde dicha temperatura elevada es menor que el punto de tensión del vidrio, y el periodo de tiempo está comprendido entre aproximadamente media hora y aproximadamente 24 horas.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, donde dicho vidrio es distinto de un vidrio cerámico, y donde dicha temperatura elevada está comprendida entre el punto de tensión del vidrio y una temperatura de aproximadamente 55°C por encima del punto de recocido del vidrio.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, donde el periodo de tiempo es mayor que 5 min y menor que 30 min, siendo la temperatura elevada aproximadamente igual al punto de recocido del vidrio.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, donde el óxido de metal alcalino de al menos la zona superficial del vidrio es óxido sódico, y donde la sal de



metal alcalino de la capa formada sobre el vidrio, en dicha zona, contiene carbonato potásico, con una relación molar de al menos 1:5 entre el carbonato potásico y el total de cualquier otra sal potásica presente en la capa.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 2, donde el vidrio inorgánico es un vidrio de silicato, y donde el vidrio contiene como ingredientes, expresados como óxidos, los siguientes, en intervalos de tanto por ciento en peso: SiO_2 , 35 a 88; M_2O , 1 a 48; Al_2O_3 , 0 a 40; 10 CaO , 0 a 15; MgO , 0 a 28; BaO , 0 a 15; SrO , 0 a 15; B_2O_3 , 0 a 15; ZrO_2 , 0 a 25; TiO_2 , 0 a 12; SnO_2 , 0 a 2; P_2O_5 , 0 a 10; As_2O_5 , 0 a 3; y Sb_2O_5 , 0 a 3, donde M_2O se refiere al total de óxido de metal alcalino.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicha sal de un metal alcalino diferente es alcalina en el agua.

20 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, donde el vidrio inorgánico es un vidrio de silicato, y donde el vidrio contiene como ingredientes, expresados como óxidos, los siguientes, en intervalos de tantos por ciento en peso: SiO_2 , 35 a 88; M_2O , 1 a 48; Al_2O_3 , 0 a 40; CaO , 0 a 15; MgO , 0 a 28; BaO , 0 a 15; SrO , 0 a 15; B_2O_3 , 0 a 15; ZrO_2 , 0 a 25; TiO_2 , 0 a 12; SnO_2 , 0 a 2; P_2O_5 , 0 a 10; As_2O_5 , 0 a 3; y Sb_2O_5 , 0 a 3, donde M_2O se refiere 25 al total de óxido de metal alcalino.

30 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, donde la sal de dicho metal alcalino diferente es un carbonato, y donde la sal de metal alcalino de la capa contiene dicho carbonato en relación molar de al menos 1:5 respecto al total de todas las otras sales de dicho metal



alcalino diferente presentes en la capa.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, donde el vidrio es un vidrio de óxido sódico-cal-sílice, y dicho carbonato es carbonato potásico.

5 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, donde dicha temperatura elevada está comprendida entre el punto de tensión del vidrio de óxido sódico-cal-sílice y una temperatura de aproximadamente 55°C por encima del punto de recocido del vidrio.

10 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, donde el periodo de tiempo es mayor que 5 min y menor que 30 min, siendo la temperatura elevada aproximadamente igual al punto de recocido del vidrio.

15 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, incluyendo además la separación de dicha capa de material de dicha zona superficial de vidrio, después de haberse mantenido a dicha temperatura elevada, por lavado con ácido nítrico diluído.

20 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, donde el ácido nítrico diluído es ácido nítrico 3N.

25 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, donde la capa de material se forma sobre el artículo de vidrio aplicando una solución acuosa de carbonato potásico a la superficie del vidrio, mientras la solución acuosa está a temperatura ambiente y el vidrio está a una temperatura de 315 a 482°C.

30 19.- Procedimiento según la reivindicación 17, donde la solución acuosa de carbonato potásico es una solución saturada de carbonato potásico.

20.- Procedimiento según la reivindicación 9,



donde la sal de dicho metal alcalino diferente es una sal
 potásica que es alcalina en el agua, y dicho vidrio inor-
 gánico es una composición de vidrio de silicato alcalino-
 alcalinotérreo, que comprende, en peso, de aproximadamente
 5 12 a aproximadamente 20% de Na_2O , de aproximadamente 5 a
 aproximadamente 20% de MgO , de aproximadamente 0 a menos
 de 10% de Al_2O_3 , de 0 a aproximadamente 2% de Li_2O , de 0
 a aproximadamente 5% de K_2O , de 0 a aproximadamente 5% de
 CaO , y SiO_2 , constituyendo dicho Na_2O y MgO al menos el
 10 23% del vidrio, constituyendo dicho Na_2O , MgO , Al_2O_3 y -
 SiO_2 al menos el 90% del vidrio, siendo la relación en -
 peso entre CaO y MgO igual a 1:1 como máximo, siendo dicho
 contenido de Li_2O igual a aproximadamente 1%, como máximo,
 en ausencia de Al_2O_3 , y teniendo dicha composición de vi-
 15 drio, en ausencia de Al_2O_3 , una relación molar entre MgO
 y Na_2O comprendida entre 0,4:1 y 1,25:1, y, en presencia
 de Al_2O_3 , una relación molar entre el total de MgO más -
 Al_2O_3 y el Na_2O comprendida entre 0,5:1 y 1,25:1:

21.- Perfeccionamientos en el procedimiento de
 20 hacer botellas de vidrio para recipientes, que contiene -
 iones sodio expresados como óxido sódico, formando una bo-
 tella con una cierta cantidad de vidrio fundido, en un -
 punto de formación; transfiriendo la botella recientemente
 formada a un puesto de recocido; haciendo que se desplacen
 25 las botellas por el puesto de recocido, para eliminar las
 tensiones creadas en el vidrio por la operación de forma-
 ción de botellas; y enfriando la botella procedente del -
 puesto de recocido, hasta una temperatura elevada moderada
 que está sustancialmente por debajo del punto de tensión
 30 del vidrio; los cuales perfeccionamientos comprenden: (1)



5 aplicar a la superficie exterior de la botella recientemente formada, antes de su desplazamiento por el puesto de recocido, una solución acuosa de carbonato potásico, para proporcionar una capa de material consistente esencialmente en carbonato potásico; y (2) retirar esta capa después del desplazamiento de la botella por el puesto de recocido.

10 22.- Procedimiento según la reivindicación 21, donde la solución acuosa se aplica como pulverización, en aire como gas portador.

23.- Procedimiento según el punto 22, donde el vidrio tiene esencialmente la composición del cristal para recipientes.

15 24.- Procedimiento según la reivindicación 22, donde el vidrio es una composición de vidrio de silicato alcalino-alcalinotérreo, que comprende, en peso, de aproximadamente 12 a aproximadamente 20% de Na_2O , de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% de MgO , de aproximadamente 0 a menos de 10% de Al_2O_3 , de 0 a aproximadamente 2% de Li_2O , de 0 a aproximadamente 5% de K_2O , de 0 a aproximadamente 5% de CaO , y SiO_2 , constituyendo dicho Na_2O y MgO al menos el 23% del vidrio, constituyendo dicho Na_2O , MgO , Al_2O_3 y SiO_2 al menos el 90% del vidrio, siendo la relación en peso entre CaO y MgO igual a 1:1 como máximo, siendo el contenido de dicho LiO_2 igual a aproximadamente 1%, como máximo, en ausencia de Al_2O_3 , y teniendo dicha composición de vidrio, en ausencia de Al_2O_3 , una relación molar entre MgO y Na_2O comprendida entre 0,4:1 y 1,25:1, y, en presencia de Al_2O_3 , una relación molar entre el total de MgO más Al_2O_3 y el Na_2O comprendida entre 0,5:1 y

20
25
30

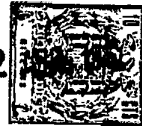


1,25:1.

25.- Procedimiento según la reivindicación 22,
 donde el vidrio es un vidrio de óxido sódico-óxido alcali
 notérreo-sílice, que tiene una composición de óxidos con-
 5 sistentes esencialmente, en tanto por ciento en peso, en:
 SiO_2 , 43 a 63; Al_2O_3 , 14 a 25; CaO , 0 a 30; MgO , 0 a 20;
 CaO y MgO total, expresado como equivalente molar de CaO ,
 10 a 30; y óxido de metal alcalino total, expresado como
 equivalente molar de Na_2O , 5 a 15; y la viscosidad logarít
 mica del vidrio a su temperatura de líquidus es al menos
 10 2,3.

26.- Perfeccionamientos en el procedimiento de
 reforzar un artículo de vidrio, a temperaturas elevadas,
 donde los iones sodio de la capa superficial del vidrio
 15 son reemplazados por iones potasio procedentes de una -
 fuente exterior, los cuales perfeccionamientos comprenden
 formar en la superficie de dicho artículo de vidrio una ca
pa de revestimiento sustancialmente continuo de la sal po
 tásica K_2HPO_4 , mantener el artículo de vidrio revestido
 20 a una temperatura elevada, lo suficientemente elevada y
 durante un periodo de tiempo suficiente para proporcionar
 una capa superficial de tensión de compresión en el artí
 culo de vidrio, pero durante un tiempo insuficiente para
 proporcionar intercambio de iones en grado sustancial en
 25 la porción interior del vidrio del artículo, y durante -
 un tiempo insuficiente para proporcionar un relajamiento
 sustancial de las tensiones de dicho vidrio en dicha capa
 superficial, enfriar el artículo de vidrio hasta una tem-
 peratura a la que no tiene lugar intercambio de iones,
 30 retirar la sal potásica, y producir así un artículo de -

15.4.67



vidrio reforzado, transparente, sin turbidez.

5 27.- Perfeccionamientos según la reivindicación 26, donde en la composición de vidrio se incluye al menos 2% en peso de óxido sódico (Na_2O), y la capa de revestimiento de sal potásica se deposita desde una solución acuosa de K_2HPO_4 , por evaporación del agua mientras está en presencia del artículo de vidrio a tratar.

10 28.- Perfeccionamientos según la reivindicación 26, donde la capa de sal potásica se retira por lavado del artículo de vidrio con agua.

29.- Perfeccionamientos según la reivindicación 28, donde la concentración de la solución acuosa de K_2HPO_4 está comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,3 g de K_2HPO_4 por cc de agua.

15 30.- Perfeccionamientos según la reivindicación 29, donde el contenido de óxido sódico en la composición de vidrio es mayor que aproximadamente 5% en peso, y la concentración de la solución acuosa de K_2HPO_4 es de al menos 0,4 g por cc de agua.

20 31.- Procedimiento para tratar un artículo compuesto por un vidrio inorgánico que contiene iones de un metal alcalino.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de ochenta y cinco hojas -

337162

escritas a máquina por una sola de sus caras.



Madrid,

P. A. < < ABR. 1967

Alberto de Lora
Por Poder

337162

RAP.-
15.4.67