

339174

12 ABR. /

339174

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

UNA PATENTE DE INVENCION

a favor de BROCKWAY GLASS COMPANY, Inc., de nacionalidad norteamericana, residente en Brockway, Pennsylvania, U.S.A.,

por

"PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA DURACION DE LA SUPERFICIE DE VIDRIOS DE CAL SODADA".

.....

La presente invención se refiere al tratamiento de superficies de vidrio de reciente producción para aumentar la resistencia a los ataques químicos de tales superficies y hacerlas más resistentes a la corrosión.

5 Los vidrios silíceos de cal sodada del comercio, tales como se usan corrientemente en la fabricación de recipientes y otros productos de vidrio, incluidos los vidrios para ventanas, son corroídos hasta cierto punto por el contacto del agua u otros líquidos. Es sabido, en la especiali-



10 dad, que el agua ataca el vidrio de cal sodada extrayendo de
él la sosa. Reconociendo este inconveniente, se han puesto
en práctica varios recursos para remediarlo.

15 La duración del vidrio puede ser mejorada mediante
cambios de su composición química, como por ejemplo mediante
la adición de alúmina, borato y/o una reducción del conteni-
do alcalino del vidrio. Sin embargo, estos cambios de la com-
posición química aumentan las dificultades de fusión y de
conformación del vidrio, lo cual limita grandemente el grado
en el cual puede ser así modificada la composición química.

20 La relativa inercia de los vidrios silíceos de cal
sodada o los ataques por el agua y las soluciones ácidas se
ha traducido en el empleo de vidrios silíceos de cal sodada
para recipientes destinados a contener muchos productos.
Cuando se desea una inercia muy grande, pueden emplearse vi-
25 drios especiales, de un contenido de sílice muy elevado y de
un contenido de álcali muy bajo, como por ejemplo el Vycor o
el Pyrex de la Corning Glass Company. Sin embargo, dichos
vidrios son extremadamente difíciles de fundir y de elabo-
rar, por lo cual no son prácticos o económicos para la mayo-
ría de las aplicaciones comerciales como recipientes de vi-
30 drio. Debe quedar entendido que el término "vidrio de cal so-
dada", tal como se usa en la presente Memoria, no incluye di-
chos vidrios especiales de elevado contenido de sílice, ya
que tales vidrios no contienen álcali extraíble, por lo cual
35 no presentan el problema de la corrosión de que se ha habla-
do.

Como el ataque por el agua del vidrio de cal sodada
se manifiesta por la extracción de sosa del vidrio, un proce-
dimiento para aumentar la duración del vidrio en este sentido
40 es el de desalcalinizar la superficie del vidrio mediante tra-
tamiento con azufre durante el recocido (1). Durante dicho

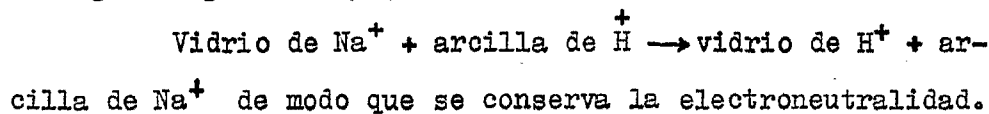
339174
12 A53



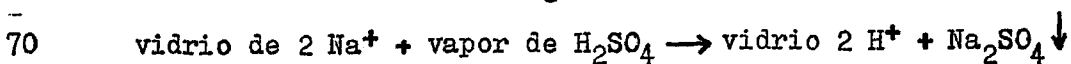
proceso, se hace pasar dióxido de azufre gaseoso sobre la
 superficie de vidrio muy caliente, reaccionando dicho gas
 con el álcali disponible y formando sulfato de sodio, que
 45 aparece en la superficie del vidrio en forma de "flores",
 o de película que puede ser eliminada enjuagando con agua.
 La superficie resultante posee un contenido de álcali infe-
 rior al del cuerpo principal del vidrio y de la superficie
 original. Por consiguiente, la superficie presenta una ma-
 50 yor resistencia a la corrosión por el agua y por los ácidos,
 cuando menos en lo que concierne a la eliminación del álcali
 procedente del vidrio. Sin embargo, este tratamiento tiene
 otros inconvenientes, y particularmente su resistencia a las
 soluciones alcalinas no aumenta, y probablemente disminuye
 55 en realidad.

Otra variante que también extrae álcali de la su-
 perficie del vidrio comprende un proceso de cambio de base
 mediante arcilla hidrogenada, o incluso mediante electrólisis (2).

60 En estos distintos procesos de desalcalinización,
 se cree que el ión de sodio (Na+) es cambiado por un ión de
 hidrógeno o protón (H+), de la siguiente manera :



65 En el caso del tratamiento con dióxido de azufre, se obtiene
 el ión de hidrógeno del agua contenida en el aire o en los
 gases de combustión - que se combina con el dióxido de azu-
 fre, de modo que el gas reactivo es efectivamente vapor de
 ácido sulfúrico - de la siguiente manera :



Es sabido que el vapor de agua mismo reacciona con
 la superficie del vidrio. No se está de acuerdo acerca del me-

339174

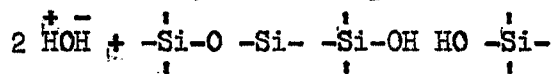
12 FEB 1953



75 canismo de esta reacción, aunque el concepto clásico es que la reacción del agua implica el cambio de un protón procedente del agua con un ión de sodio de la superficie de vidrio, con la formación de hidróxido de sodio, extraíble más adelante de la superficie de vidrio.




80 Cuando una superficie de vidrio es reciente, como cuando se acaba de fabricar, en estado de fusión, o cuando se acaba de fracturar, se compone en primer lugar de iones de oxígeno cuya electroneutralidad no ha sido satisfecha. Dicha superficie es extremadamente reactiva y, corrientemente, es hecha eléctricamente neutra por hidratación, de modo que
85 se considera que dicha superficie de vidrio está constituida por una capa de sílice hidratada, llamada a menudo estructura de gel de sílice, que se expresa como sigue :

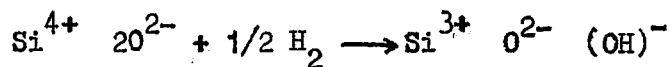


90 Aun cuando el resultado final está constituido por una capa superficial de OH⁻, es evidente que no interviene sino un protón en la reacción con el oxígeno sin saturar. En las reacciones sucesivas con la superficie, el ión de hidrógeno es el ión activo, que permite el enlace de varios grupos reactivos con este mismo ión de oxígeno mediante una reacción de condensación.
95

Otra posibilidad que puede presentarse es la reacción del vapor de agua con vidrio silíceo a elevadas temperaturas, que se traduce en la reducción parcial por el hidrógeno del ión de Si⁴⁺ al estado Si³⁺, siendo asimilado el protón en el campo del ión de silicio (3). El grupo hidroxilo
100 restante es asociado también a la estructura, causando una rotura en el retículo tridimensional Si-O-Si normal, dando origen a un oxígeno sin enlazar (con silicio) como defecto, o

339171 

105 asociado con un catión alcalino o alcalinotérreo, según la
reacción siguiente :



110 Es probable que tengan lugar todas estas reacciones,
constituyendo la temperatura el factor determinante de cuál
de ellas tiene lugar. El hecho de que el ión de OH^- es asimi-
lado en la estructura a temperaturas de fusión puede ser de-
mostrado fácilmente por el cambio de la absorción infrarroja
a 2,8 micras. Se ha comprobado que esta absorción es debida
a la resonancia del grupo enlazado O-H en la estructura del
silicato.

115 Una cosa común a todas estas reacciones en las que
interviene agua o vapor de agua en su dependencia del ión de
hidrógeno o protón obtenido por la disociación de la molécula
de agua. La facilidad con la cual estas reacciones tienen
lugar incluso a temperatura ambiente parecería indicar un
120 efecto catalítico de la estructura del silicato en la descom-
posición del agua. Es probable que se produzca a elevadas
temperaturas una reacción o cambio de estructura que haga más
vulnerable el vidrio a las reacciones de intercambio iónico
a bajas temperaturas. Se cree que estos puntos estructurales
125 débiles y vulnerables consisten en los iones de oxígeno que
no forman puente, a los cuales ha sido enlazado un protón.

Se ha llegado a la conclusión de que, en vista de
lo anteriormente expuesto, el intercambio de estos grupos OH^-
por un ión monovalente inerte del mismo tamaño, o la sustitu-
ción del ión O^{2-} antes de la reacción del protón, se traducirá
130 en una estructura menos vulnerable al ataque por el agua.

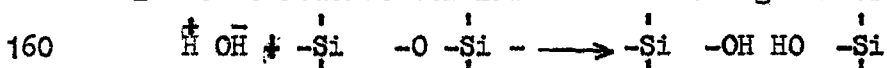
Dentro de amplios límites, la presente invención
comprende la sustitución de los iones O^{2-} divalentes o grupos
OH en la superficie del vidrio por iones monovalentes, por lo
135 cual la electroneutralidad del sistema es satisfecha y no ha-



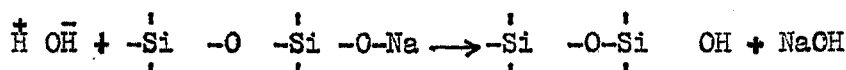
140 brá desequilibrio alguno, tendiente a producir un intercambio entre protones del agua en contacto con la superficie de vidrio y los iones de sodio del vidrio. Desarrollando la invención, sustituimos los iones de oxígeno o los grupos OH de la superficie del vidrio con iones de flúor.

145 Como el ión de flúor es muy aproximadamente de la misma magnitud que el ión de hidrógeno, la sustitución de los iones O²⁻ o grupos OH por F⁻ no es difícil de conseguir. Sin embargo, se cree que la modificación química de una superficie de vidrio de acuerdo con lo anteriormente expuesto constituye un procedimiento fundamentalmente nuevo para hacer una superficie de vidrio mucho más resistente a la corrosión de lo que sería de otro modo.

150 Al llegar al anterior procedimiento teórico para la modificación química de superficies de vidrio, se ha llegado a la conclusión de que la fuerza motriz que hace extraer el álcali por el agua no es la tendencia del ión de álcali a dejar la estructura del vidrio y entrar en la solución acuosa, sino más bien la tendencia del protón contenido en el agua a crear un ambiente energéticamente más favorable intercambiando las posiciones con un ión de sodio en el vidrio. De acuerdo con esta hipótesis, el ión de sodio es expelido del vidrio por la tendencia del sistema a reducir su energía libre de acuerdo con las reacciones siguientes:



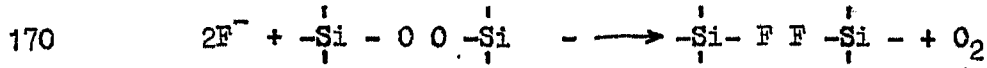
ó



165 Sin embargo, hemos comprobado que si el ión de oxígeno divalente que no forma puente, normalmente coordinado con el ión de sodio, es sustituido con un ión de flúor mono-

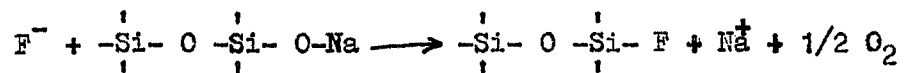


valente, queda satisfecha la electroneutralidad del sistema y el intercambio de protones no se produce cuando la fuerza motriz de la reacción no existe ya, expresándose como sigue la reacción :

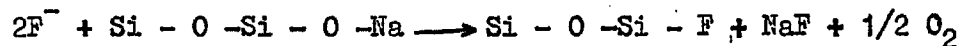


Dicho de otro modo, el ión de flúor no es tan polarizable como el ión de oxígeno. Por esta razón, la energía libre del sistema vídrio-agua no es reducida por el protón que sale del agua y entra en la estructura.

175 Como los iones de Na⁺ no pueden ser extraídos por agua o vapor incluso de 126.5 °C, resulta que se difunden en la estructura del vídrio para buscar nuevos lugares de enlace.



180 o se combinan con el fluoruro en exceso produciendo fluoruro de sodio, que tiene una baja solubilidad en agua




más bien que volatilizándose del vídrio.

185 Como se describirá detalladamente más adelante, esta reacción con el flúor se desarrolla fácilmente en los vídrios de silicato a temperaturas ambiente o a las elevadas temperaturas que se encuentran normalmente en las operaciones de conformación del vídrio. Cuando los grupos OH han sido sustituidos por iones de F⁻, la nueva superficie del vídrio
190 no es atacada ya por el agua, sino que resulta completamente inerte aunque el mismo vídrio, antes de la sustitución por el flúor, hubiera resultado no particularmente resistente a la corrosión.

195 Naturalmente, el ácido fluorhídrico es el medio clásico para grabar el vídrio, pero debe quedar entendido que el

339 174

- 8 -

339174 


tratamiento con flúor de las superficies de vidrio aquí con-
sideradas es de un orden enteramente distinto del tratamien-
to con HF, empleado para grabar vidrio. Las cantidades de
flúor empleadas en la presente invención y su grado de reac-
ción con el vidrio es infinitesimal en comparación con las
reacciones que intervienen en el grabado del vidrio.

El grado de exposición al flúor según la presente
invención es muy inferior al requerido para un notable o apre-
ciable grabado del vidrio, y suficiente sólo para producir
una notable reacción de intercambio de iones, en la que iones
de flúor son intercambiados por iones de oxígeno o hidroxilo.

Si el intercambio de iones de flúor es realizado so-
bre vidrio frío, los iones de oxígeno en la superficie del
vidrio serán hidratados en iones de hidroxilo y, en este caso,
los iones de flúor se intercambian con los iones de hidroxilo.
Si el tratamiento se verifica a elevadas temperaturas, como
las de una máquina conformadora de vidrio, los iones de oxí-
geno libres en la superficie serán sustituidos directamente
por iones de flúor y la sustitución incluirá también los io-
nes de oxígeno que no forman puente. Hablando en general, se
cree que el intercambio de iones de flúor comprende todos los
iones de oxígeno o hidroxilo disponibles en la superficie del
vidrio.

La Tabla I que sigue muestra que la cantidad de reac-
tivo ácido, necesaria para neutralizar el álcali extraído de
un determinado recipiente de vidrio sin tratar de 124 grs.,
es de 2,00 ml. Puede considerarse ésta como una norma de com-
paración que indica la susceptibilidad del vidrio de cal so-
dada del comercio, sin tratar, de ser corroído por el agua. Si
se llena un tal recipiente con una solución de HF al 5% duran-
te 5 minutos, y luego se enjuaga en agua destilada antes de
realizar el ensayo standard de duración, la cantidad del reac

339171



tivo necesario para la neutralización queda reducida a \dots ml.
Se hace aquí referencia al ensayo standard estadounidense de
230 duración química de las botellas de vidrio según el que se
llena de agua destilada la botella enjuagada y se trata en
autoclave a una temperatura máxima de 125° C. y a una presión
de 1,055 kilos por centímetro cuadrado, durante 1 hora. Luego,
se titula el agua y la cantidad de reactivo ácido necesario
235 para neutralizar el álcali contenido en el agua constituye la
medida de la corrosión que se ha producido en el ensayo.

En el segundo tratamiento registrado en la Tabla I,
se vertió en la botella una solución de HF mucho más diluída
(10 p.p.m.) y se trató en autoclave a 125° C. durante 1 hora.
240 Este tratamiento demuestra el notable efecto de aumentar la
temperatura y el tiempo, ya que a pesar de la solución alta-
mente diluída de HF, se necesitaron sólo 0,51 ml de 0,02
N H_2SO_4 para realizar la neutralización del álcali así ex-
traído de la superficie del vidrio, en comparación con los
245 1,75 ml del ejemplo anterior.

El tercer tratamiento según la presente invención
emplea cualquiera de los varios gases del tipo del Freón co-
mo fuente de flúor y es ejecutado en una máquina de hacer bo-
tellas de vidrio o tubos de vidrio. En el caso de una máquina
250 de hacer botellas de vidrio, se introduce con el aire de in-
suflación un gas Freón, como por ejemplo (C_4F_8 , CF_2 , $CClF_3$ o
 C_2F_4), en una cantidad de aproximadamente el 2-1/2% del volu-
men, que se traduce en aproximadamente 14 partes de flúor por
millón que tocan efectivamente la superficie del vidrio a las
255 temperaturas de insuflación del vidrio. La pirólisis del gas
Freón, a la temperatura alcanzada por contacto con el vidrio
caliente, hace disponible para la reacción un ión de flúor.

Naturalmente, cuanto más completo es el contacto con
el vidrio del aire u otro flúido que contiene flúor, tanto más

339 174

- 10 -

33917



260 diluída puede ser la solución. Inversamente, cuanto más con-
centrada está la solución, tanto menor puede ser el tiempo
de contacto y más baja la temperatura, ya que tiene que evi-
tarse en todo caso el ataque del vidrio. En varias condicio-
nes de tiempo, de temperatura y de totalidad de contacto, da
265 rán resultados útiles soluciones de flúor comprendidas entre
un 0,05% y un 5,0%.

En la máquina corriente para la insuflación de re-
cipientes de vidrio, la temperatura del vidrio es corriente-
mente de 650° C - 760° C y puede hallarse en el campo general
270 comprendido entre 537° C y 981° C. En las máquinas para la
fabricación de tubos de vidrio, la temperatura de trabajo es-
tará comprendida generalmente entre 760° C y 1.092° C. A estas
temperaturas de trabajo, la reacción del flúor es esencialmen-
te instantánea y altamente efectiva. Se indican los resulta-
275 dos de ensayos realizados con botellas tratadas en los tres
ejemplos anteriores, y precisamente el tratamiento a tempera-
turas ambiente, el tratamiento en auto-clave y el tratamiento
a las temperaturas de elaboración en una máquina para la pro-
ducción de botellas de vidrio.

280

T A B L A I

ML de $N H_2 S O_4$ 0,02
necesarios para neutralizar
el sodio extraído.

<u>Tratamiento</u>	<u>ML de $N H_2 S O_4$ 0,02 necesarios para neutralizar el sodio extraído.</u>
Vidrio sin tratar (botella de 124 grs)	2,00
285 Enjuagado con HF al 5% a 21'1° C. du- rante 5 minutos	1,75
10 ppm de HF, en autoclave a 125° C. durante 1 hora	0,51
290 14 ppm de HF reacción instantánea a 750 - 760° C.	0,26
(insuflando aire que contenía un 2-1/2% de flúor)	

339174 - 11 - 339177

12 ABR.



Por los datos anteriores, resulta evidente qu

295 de ejecutarse la sustitución por el flúor a cualquier tempera
tura y con grados variables de eficacia. Sin embargo, como en
la mayoría de las reacciones químicas, se desarrolla más rápi
damente cuanto se aumenta la temperatura.

300 La Tabla siguiente demuestra la eficacia de una va
riedad de compuestos de flúor en la aplicación del procedi
miento de la presente invención. Resulta que puede emplearse
cualquier compuesto o sustancia que contenga flúor y que se
descomponga cediendo iones de flúor a las temperaturas a las
cuales tiene que aplicarse el presente procedimiento. En la
305 Tabla siguiente, se aplicó el procedimiento a recipientes de
vidrio, a la salida de la máquina moldeadora, y exactamente
antes de su entrada en el horno de recocer continuo, a tempe
raturas comprendidas entre 537° C y 650° C. Los materiales de
flúor fueron introducidos a temperatura ambiente y el trata
miento fué realizado de manera esencialmente instantánea. To
310 dos los materiales de flúor indicados a continuación son ga
ses, excepto los Teflón, que son sólidos en polvo, las solu
ciones de HF y de bifluoruro amónico, que son líquidos. El
Teflón es introducido en forma de polvo, pero se piroliza
inmediatamente formando un gas. Los gases y los líquidos fue
315 ron introducidos en la botella durante los tiempos y las velo
cidades de paso indicadas, o como un volumen específico, como
se indica en la Tabla, habiéndose medido todos ellos en con
diciones standard de presión y de temperatura. Los dos prime
ros artículos de la lista eran botellas sin tratar de 124 y
320 370 grs., para obtener de los ensayos de extracción realiza
dos con estas botellas resultados que sirvieran como base de
comparación. La razón de la cifra de extracción más elevada
en las botellas de 124 grs. que en las de 370 grs. es explica-

339174

12 ABR



da a continuación.

T A B L A II

325	Material que contenia fluor	Cantidad	Tamaño de la botella	Duración ml de H ₂ SO ₄
	Sin tratar	-	124 grs	2,00
	Sin tratar	-	370 grs	1,30
330	Freón 12 CCl ₂ F ₂	10 CFH/1 seg.	370 grs	0,29
	Teflón CF ₂	20 mg.	370 grs	0,13
	Teflón CF ₂	5 mg.	124 grs	0,17
	Ácido fluorhídrico (49%) HF	1 ml de una dilución 1/100	370 grs	0,26
335	Bifluoruro de amonio NH ₄ HF ₂	1 ml de una dilución 1/1000	370 grs	0,33
	Freón 14 CF ₄	2 CFH/5 seg.	370 grs	0,25
340	Fluoruro de sulfurilo SO ₂ F ₂	6 CFH/4 seg.	370 grs	0,22
	Freón C-318 C ₄ F ₈	2 CFH/5 seg.	370 grs	0,25
	Genetrón 152-A CH ₃ CHF ₂	2 CFH/5 seg.	370 grs	0,24
345	1132-A CH ₂ CF ₂	2 CFH/5 seg.	370 grs	0,55
	Freón 13B-1 CBrF ₃	2 CFH/5 seg.	370 grs	0,56
	Freón 23 CHF ₃	2 CFH/5 seg.	370 grs	0,30
	Freón 13 CClF ₃	6 CFH/5 seg.	370 grs	0,30
350	Freón 114 CClF ₂ -CClF ₂	1 CFH/5 seg.	370 grs	0,28
	Fluoruro de vinilideno CH ₂ =CF ₂	1 CFH/5 seg.	370 grs	0,00
	Freón 22 CHClF ₂	6 CFH/1 seg.	370 grs	0,15
	Freón 115 CClF ₂ -CF ₃	6 CFH/1seg.	370 grs	0,16
355	Perfluoropropano C ₃ F ₈	6 CFH/1 seg.	370 grs	0,06
	Freón C-318 C ₄ F ₈	1 CC	124 grs	0,07
	Freón 115 CClF ₂ -CF ₃	2 CC	124 grs	0,07
	Freón C-318 C ₄ F ₈	2 CC	370 grs	0,12
	Freón C-318 C ₄ F ₈	4 CC	370 grs	0,08
360	Freón 115 CClF ₂ -CF ₃	4 CC	370 grs	0,11
	Freón 115 CClF ₂ -CF ₃	8 CC	370 grs	0,08
	Freón C-318 C ₄ F ₈	6 CC	803 grs	0,05
	Freón 115 CClF ₂ -CF ₃	6 CC	803 grs	0,04

365 También se han hecho ensayos que demuestran que este efecto de impedir o reducir la extracción del álcali no es un efecto momentáneo que se produzca durante un solo proceso de ensayo de extracción. Las botellas que han sido sometidas a tratamiento con fluor como se describe en los ejemplos anteriores revelan una extracción., de álcali que, en un segundo ensayo, es inferior a la del primero. Por otra parte una 370 botella sin tratar seguirá perdiendo la misma cantidad de ál-

339174¹³ -

339174



12 ABR.

cali en cada ensayo sucesivo.

375 Se advertirá que la cifra de extracción para botellas sin tratar de 124 grs. es 2,00, mientras que la cifra de extracción para botellas sin tratar de 370 grs. es 1,30. La razón de ello es que la superficie interior varía en proporción al cuadrado de la dimensión, (es decir, el diámetro del recipiente cilíndrico), mientras que el volumen varía en proporción al cubo de dicha dimensión. La concentración de álcali revelada por los ensayos varía como la relación entre el área y el volumen, porque cada unidad del área de la superficie produce una cantidad equivalente de álcali, mientras que el volumen relativamente más grande tiende a diluir el álcali en los recipientes de mayores dimensiones.

385 Todas las cifras de extracción indicadas en la presente memoria son el resultado del ensayo standard de duración de la USP, que se considera equivalente a un almacenamiento de un año (4). Incluso si se aumenta a 3 horas el tiempo del ensayo de duración, es decir a un tiempo equivalente a un almacenamiento de dos años, no se produce disminución alguna de la duración en las botellas tratadas, mientras que el álcali extraído de muestras sin tratar resulta doble. Este dato está indicado en la Tabla siguiente.

==.==.==.==.==.==

339174

- 14 -

339174

12 AB

T A B L A III

395

ml de $N_2H_2SO_4$ 0,02
necesarios para neutrali-
zar el sodio extraído

Tratamiento (botella de 124 grs)

Tratada con flúor en la máquina conformadora (Tabla I, línea 4)

400	1ª extracción	0,26
	2ª extracción	0,15

Botellas sin tratar (Tabla I, línea 1)

	1ª extracción	2,00
	2ª extracción	1,98

405	Sin tratar 3 horas Ensayo U.S.P. (Tabla I, línea 1)	4,35
-----	--	------

	Tratada con flúor 3 horas Ensayo U.S.P. (Tabla I, línea 4)	0,26
--	---	------

410 Se cree que los datos anteriores muestran claramente que la sustitución del ión de fluoruro descrita anteriormente es marcadamente eficaz y muy permanente.

415 Variando la concentración de los iones de fluoruro y el tiempo y la temperatura de la exposición del vidrio a los iones de flúor, es posible controlar la duración química del vidrio tratado. La duración química puede así ser variada de acuerdo con las necesidades, pudiéndose emplear una amplia serie de concentra-ciones de flúor y de factores de tiempo y de temperatura.

420 Además de los compuestos de flúor a que se hace referencia anteriormente, pueden emplearse otros compuestos que contienen flúor, como por ejemplo los fluoruros de amonio NH_4F y NH_4HF , los fluoruros como CH_3F , C_2H_5F , C_6H_5F y otros. También pueden usarse $(NH_4) Si F_6$, BF_3 y AlF_3 . Cuando ello no sea incompatible con los constituyentes no comunes del vidrio, 425 pueden usarse los fluoruros metálicos.

Todo aquello que sea accesorio en la realización

339174

- 15 -

33917



12 AB

430 del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención, deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

435 La entidad solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios, por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

440 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita:

445 1). Procedimiento para aumentar la duración de la superficie de vidrios de cal sodada, caracterizado por comprender la exposición de dicha superficie a la acción de flúor en un grado suficiente para producir un intercambio considerable de iones de flúor por iones de oxígeno y/o de hidroxilo en la superficie del vidrio, aunque no suficiente para producir un ataque perceptible de dicha superficie.

450 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que la concentración de flúor, la temperatura en la superficie expuesta y la duración de la ex-

339174

- 16 -

339174



posición, son, conjuntamente, suficientes para producir al-
cho intercambio de iones, aunque no suficientes para produ-
455 cir un ataque perceptible.

3). Procedimiento según la reivindicación 1), ca-
racterizado por el hecho de que la exposición al flúor se
verifica por encima de la temperatura de deformación del vi-
drio.

460 4). "PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA DURACIÓN DE LA
SUPERFICIE DE VIDRIOS DE CAL SODADA".

Todo según queda expuesto en la presente Memoria,
que consta de dieciseis hojas foliadas y mecanografiadas
por una sola cara.

MADRID, 12 de Abril de 1.967.

P. A.

Modesto P. P.

P. P.