



MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

DURACION: VEINTE AÑOS

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE C-03

SUBCLASE C

OBJETO: "PROCEDIMIENTO PARA REFORZAR EL VIDRIO Y AUMENTAR SU RESISTENCIA A LA ABRASION SUPERFICIAL".

— PRIORIDAD : País de origen : Estados Unidos de Norteamérica.

Serial Número : 782.738

Fecha depósito : 10 de Diciembre de 1.968.

Solicitante: BROCKWAY GLASS COMPANY, Inc.

Residencia: Brockway, Pennsylvania 15824 (ESTADOS UNIDOS DE NORTEAMERICA).

Nacionalidad: norteamericana.



La presente invención se refiere a un procedimiento para reforzar un objeto de vidrio realizando la sustitución con iones relativamente más grandes de iones más pequeños en una capa superficial del vidrio, y para producir una capa de tensión de compresión y aumentar la resistencia a la abrasión de la superficie del vidrio mediante revestimientos combinados de óxido metálico y de polímero de olefina.

En la especialidad anterior, es sabido que los objetos de vidrio pueden ser reforzados sustituyendo, en la superficie del vidrio, iones (como por ejemplo iones de sodio) con iones más grandes, como por ejemplo iones de potasio, para comprimir la superficie, produciendo así una capa de tensión de compresión. Este procedimiento general de refuerzo del vidrio está explicado en la Patente estadounidense Weber núm. 3.218.220 de fecha 16 de noviembre de 1.965.

Un perfeccionamiento de este procedimiento general consiste en la sustitución de iones anteriormente mencionada, pulverizando sobre vidrio caliente una solución acuosa de fosfato tripotásico y manteniendo el vidrio a una elevada temperatura, inferior al punto de deformación, durante un período de tiempo suficientemente largo para efectuar una importante sustitución de iones de sodio con iones de potasio, siendo este período de tiempo del orden general de 5 a 30 minutos.

También es conocido el procedimiento de aumentar la resistencia a la abrasión de superficies de vidrio aplicándoles sucesivos revestimientos superficiales de un óxido de metal y de un polímero de olefina. Por ejemplo, la Patente estadounidense núm. 3.323.889, de fecha 7 de junio de 1.967, enseña el aumento de la resistencia a la abrasión superficial del vidrio mediante la aplicación de un compuesto que contiene circonio



o de un compuesto que contiene titanio a una superficie de vidrio cuando ésta se encuentra a una temperatura suficientemente elevada para pirolizar el revestimiento y depositar así sobre la superficie de vidrio el correspondiente óxido de metal. Luego el vidrio es enfriado a una temperatura inferior a 232° C. y sobre él se pulveriza un polímero de olefina, como por ejemplo polietileno. Resulta que los revestimientos combinados de óxido de metal y de polímero de olefina producen un artículo de vidrio que tiene una resistencia a los arañazos muy superior a la de una superficie de vidrio provista de uno cualquiera solamente de los dos revestimientos.

Un revestimiento equivalente de óxido metálico puede obtenerse pulverizando sobre el vidrio un compuesto de estaño, por ejemplo cloruro estánnico, o exponiendo la superficie del vidrio a vapores de cloruro estánnico, siendo esencialmente equivalentes en este tratamiento de resistencia a la abrasión los óxidos depositados de estaño, titanio y circonio.

En la práctica se ha considerado que el tratamiento químico de refuerzo del tipo anterior y el tratamiento de resistencia a la abrasión del tipo anterior eran incompatibles y que se excluían mutuamente. Como el tratamiento por pulverización de potasio implica un importante período de "impregnación" a temperatura relativamente elevada, período que puede ser combinado convenientemente con el período de recocido corriente mediante el paso por un horno de recocer continuo, durante el cual la temperatura baja gradualmente a temperatura aproximadamente ambiente, y como la sal de potasio en exceso tiene que ser eliminada por lavado de la superficie del vidrio antes de poder ejecutar otro tratamiento, la aplicación de los revestimientos combinados de óxido metálico y de polímero de



olefina, después del tratamiento de refuerzo mediante sustitución con iones de potasio, resulta impráctica. La aplicación del óxido metálico tiene que ser ejecutada a temperaturas en proximidad general del punto de deformación del vidrio, y preferiblemente superiores a dicho punto de deformación. Por consiguiente, habría que volver a calentar el objeto de vidrio, después de la eliminación por lavado de la sal de potasio en exceso, para ejecutar la operación de la aplicación del óxido metálico del tratamiento de resistencia a la abrasión. Esto sería económicamente prohibitivo para artículos como los recipientes de vidrio, y la tensión de compresión resultante del tratamiento de sustitución con iones de potasio resultaría ampliamente eliminada por el calentamiento del vidrio a una temperatura superior a su punto de deformación.

Por otra parte, sería imposible ejecutar el tratamiento de resistencia a la abrasión consistente en el revestimiento final, en caliente, con óxido metálico enfriando el vidrio y el revestimiento sucesivo de polímero de olefina, todo ello antes del tratamiento de sustitución con iones de potasio. También esto requeriría un nuevo calentamiento del artículo de vidrio a una temperatura próxima al punto de deformación del vidrio para preparar la aplicación del revestimiento de sal de potasio. En este caso, el problema económico del nuevo calentamiento sería el menor de los inconvenientes, ya que la elevación de la temperatura del vidrio, después del tratamiento de resistencia a la abrasión, a una temperatura adecuada para la recepción de la sal de potasio pulverizada quemaría el revestimiento de polietileno, destruyendo así el efecto del tratamiento de resistencia a la abrasión. Además, aunque el revestimiento de polietileno pudiera resistir este grado de

373907



calor, el tratamiento de sustitución con iones de potasio no podría realizarse a través del revestimiento de polietileno.

Según el procedimiento de la presente invención, estos dos tratamientos deseables, es decir el tratamiento de resistencia a la abrasión que combina un revestimiento de óxi-
95 do de metal y un revestimiento de polímero de olefina, y el refuerzo químico realizado mediante la aplicación de una sal de potasio, pulverizada sobre el vidrio a temperatura de vola-
tilización, pueden ser combinados eficazmente. Hemos comproba-
100 do que si el objeto de vidrio caliente, tal, por ejemplo, como sale de la máquina conformadora, es tratado primero por pul-
verización o exposición a vapores con un compuesto organometá-
lico o un haluro metálico, como cloruro estánnico, o un óxido de titanio o de circonio. Sobre dicho objeto de vidrio, cuando
105 todavía está a una temperatura próxima a su punto de deforma-
ción, puede pulverizarse inmediatamente una solución de sal de potasio y el mismo puede mantenerse a la elevada temperatu-
ra deseada durante un período de tiempo suficiente para permiti-
tir la efectiva sustitución de iones de sodio con iones de po-
110 tasio, obteniéndose así el consiguiente refuerzo por sustitución de iones del vidrio gracias a la capa de tensión de compresión. Se ha comprobado que la sustitución de iones anterior puede ser ejecutada eficazmente y que actúa a través del revestimien-
to de óxido metálico esencialmente con el mismo efecto que si
115 no existiera el revestimiento de óxido.

Por consiguiente, una vez que el vidrio se ha enfria-
do y ha sido lavado para eliminar el exceso de sal de potasio, la superficie de vidrio con el revestimiento de óxido está
esencialmente en el mismo estado que si el tratamiento con sal
120 de potasio no hubiera sido aplicado, es decir, en lo que con-



125 cierge al tratamiento de resistencia a la abrasión. Por consiguiente, puede aplicarse el tratamiento final mediante pulverización de polímero de olefina, combinándose con el revestimiento de óxido metálico de la misma manera que en los tratamientos de resistencia a la abrasión del tipo anterior a que se ha hecho referencia.

130 Los siguientes ejemplos específicos de operaciones y materiales del procedimiento adecuados para poner en práctica la presente invención son descritos particularmente con referencia al uso de la invención en la fabricación de recipientes de vidrio. El procedimiento del ejemplo es ejecutado sobre recipientes de vidrio o artículos similares tales como éstos salen de la máquina conformadora, en cuyo momento dichos artículos tienen una temperatura comprendida entre 648 y 760° C. El vidrio tratado era vidrio para recipientes clásico de sosacal-sílice de un punto de ablandamiento de 720° C., un punto de recocido de 550° C. y un punto de ablandamiento de 430° C. La siguiente es la composición porcentual del vidrio tratado por el procedimiento de la presente invención :

140	SiO ₂	71,5
	Fe ₂ O ₃	0,042
	Al ₂ O ₃	1,25
	CaO	10,25
	MgO	2,5
145	BaO	0,035
	Na ₂ O	13,5
	K ₂ O	0,023
	SO ₂	0,26
	TiO ₂	0,014

150 Inmediatamente después de su salida de la máquina con-



155 formadora, se pulveriza sobre los recipientes de vidrio - o se exponen éstos a los vapores de - una solución de un compuesto que contiene titanio o circonio o con cloruro estánnico o estannoso. Cualquiera de estos materiales se pirolizará inmediatamente a la temperatura del vidrio que sale de la máquina conformadora, dejando un revestimiento de óxido metálico. Puede emplearse cualquier otro material pulverizable que se pirolize a la temperatura del vidrio que sale de la máquina conformadora depositando así un revestimiento de un óxido de estaño, de
160 titanio o de circonio sobre la superficie de vidrio.

A título de ejemplo, puede emplearse cualquiera de los materiales indicados en la Patente estadounidense número 3.323.889, de fecha 6 de junio de 1.967, como por ejemplo te trabutil-titanato, tetraisopropil-titanato, tetrakis-(2-etil
165 hexil)-titanato, así como tetrahaluros de titanio, como por ejemplo tetracloruro de titanio. También pueden emplearse los correspondientes compuestos de circonio, así como los ésteres organometálicos indicados en la Patente estadounidense núm. 2.831.780, de fecha 22 de abril de 1.958, particularmente los
170 alquil-titanatos y alquil-circonatos especificados en ella. El cloruro estánnico puede ser pulverizado sobre el vidrio usando aire seco como vehículo de pulverización, para depositar sobre el vidrio, con igual efecto, un revestimiento de óxido de estaño.

175 Inmediatamente después de este revestimiento del vidrio con óxido metálico, la superficie de éste recibe una solución acuosa de sal de potasio pulverizada como se describe en la solicitud de Patente núm. 772.835, depositada el 12 de noviembre de 1.968. En dicha solicitud, el fosfato tripotásico
180 es la sal de potasio preferida, aun cuando es sabido que el



fosfato dipotásico hidrogenado y el carbonato potásico producen un cambio con iones de potasio en un grado suficiente para aumentar de manera muy considerable la resistencia del vidrio.

185 Después de pulverizarse la sal potásica sobre el artículo de vidrio, éste es mantenido a una temperatura elevada, generalmente durante un período de 5 a 30 minutos, según la concentración de la solución pulverizada y la sal de potasio particular empleada, y también según la temperatura del vidrio durante este período de "impregnación". Por ejemplo, si el vidrio es mantenido a una temperatura inmediatamente inferior a su punto de deformación durante el entero período de sustitución de iones, el tiempo requerido será inferior al necesario si se deja que la temperatura del vidrio baje de esta
190 temperatura a una temperatura muy inferior durante un período de tiempo, como por ejemplo haciendo pasar los artículos de vidrio por un horno de recocer continuo. En otras palabras, si la temperatura baja gradualmente de aproximadamente el punto de deformación a una temperatura en las proximidades de 232° C.
195 durante el período de sustitución de iones, el período será más largo que si se prevé una más alta temperatura media continua.
200

 Para obtener una tensión de compresión en una capa superficial de un objeto de vidrio sustituyendo con iones de potasio, más grandes, iones de sodio más pequeños, o mediante
205 una sustitución similar, con otros iones más grandes, de iones más pequeños en la superficie del vidrio, la sustitución de iones tiene que efectuarse por debajo del punto de deformación del vidrio, ya que de otro modo no se verificará la compresión
210 de la superficie ni se obtendrá, por tanto, capa alguna de ten-



sión de compresión. Este procedimiento general para reforzar vidrio está explicado en la Patente estadounidense núm. 3.218.220, de 16 de noviembre de 1.965.

215 Por consiguiente, es deseable que, inmediatamente des-
pués de la aplicación por pulverización de la sal de potasio,
la temperatura del vidrio sea ligeramente inferior al punto de
deformación del vidrio que, en el presente ejemplo, es de
430° C. El efecto de enfriamiento de la pulverización que pro-
duce la capa de óxido metálico, unido al ulterior efecto de en-
220 friamiento de la solución acuosa de sal de potasio, hará bajar
la temperatura del vidrio de la temperatura de la cual sale de
la máquina de conformación al punto de deformación del vidrio
- y preferiblemente ligeramente por debajo del mismo - sin otro
tratamiento, aun cuando, de ser necesario, puede emplearse un
225 ligero enfriamiento intermedio exactamente antes o exactamente
después de la aplicación por pulverización de la sal de pota-
sio. Una vez que el vidrio ha pasado por el período de susti-
tución de iones - por ejemplo mediante el tratamiento con paso
por horno de recocer continuo descrito en la solicitud de Patente
230 anteriormente indicada - y se ha enfriado suficientemente, se
lava para eliminar el exceso de sal de potasio de su superficie
y, una vez seco, está listo para recibir el revestimiento fi-
nal de polímero de olefina que se combina con el revestimiento
de óxido metálico formando un revestimiento delgado, esencial-
235 mente transparente y resistente a la abrasión, sobre la super-
ficie del vidrio.

En otras palabras, una vez que el exceso de sal de potasio es eliminado de la superficie, el revestimiento de óxi-
do metálico cubre la superficie exterior del artículo de vidrio
240 de manera idéntica que si en el tratamiento no hubiera tenido

372907



lugar la operación de sustitución con iones de potasio.

Así, cualquiera de los diferentes polímeros de ole-
 fina descritos en la Patente núm. 3.323.889 anteriormente men-
 cionada, incluidos los polímeros de los alquenos inferiores,
 245 como el etileno, propileno, butileno y similares. Estos po-
 límeros pueden hallarse en solución o encontrarse emulsionados
 en un medio acuoso, como se describe por completo en la citada
 Patente. A título de ejemplo específico, puede emplearse polie-
 tileno emulsionado como se describe en la Patente estadouniden-
 250 se núm. 2.995.533. Una composición satisfactoria es la siguien-
 te, aproximadamente en partes en peso :

	<u>Partes</u>
Polietileno AC nº 629	40
Acido oleico (U.S.P.)	11
255 Hidróxido de potasio	2
Agua destilada	207

El polietileno anteriormente mencionado es distribuí-
 do por la Allied Chemical and Dye Corporation. La emulsión an-
 terior es diluída luego con hasta aproximadamente 200 partes de
 260 agua en volumen y pulverizada directamente sobre la superficie
 de vidrio. Una vez seco este revestimiento, el tratamiento com-
 binado químico de refuerzo y de resistencia a la abrasión de
 la presente invención ha concluído.

Además de las ventajas de procedimiento de la combina-
 265 ción de los tratamientos de refuerzo por sustitución de iones y
 de resistencia a la abrasión descritos anteriormente, los tra-
 tamientos combinados alcanzan un fin muy importante al propor-
 cionar un grado de refuerzo que, gracias al tratamiento combina-
 do de resistencia a la abrasión, es de importancia mucho mayor
 270 que si el tratamiento de resistencia a la abrasión no estuviera



combinado con él.

275 Al reforzar el vidrio creando una capa de tensión de
compresión - tanto que esto se verifique por sustitución de io-
nes como por el temple térmico clásico - hay que tener en cuen-
ta el hecho de que el grado efectivo de refuerzo es medido por
el menor espesor de la capa de tensión de compresión. Por con-
siguiente, el espesor de la capa de tensión de compresión tiene
que ser considerado reducido en la medida de la profundidad de
cualquier arañazo que pueda hacerse en la superficie. Por es-
280 ta razón, es clásico considerar que, para tener debidamente en
cuenta la reducción de esta profundidad efectiva por los araña-
zos o la abrasión, se necesita una profundidad de tensión de
compresión comprendida entre 20 y 30 micras.

285 Por el presente procedimiento, gracias al hecho de
que el tratamiento de resistencia a la abrasión acompaña direc-
tamente el refuerzo del vidrio creando una capa de tensión de
compresión, la profundidad de la capa de tensión de compresión
puede ser muy inferior a la de los tratamientos de temple clá-
sico o de los tratamientos de refuerzo por sustitución de iones.

290 Una delgada capa de tensión de compresión de, por
ejemplo, 5 micras, que tendría en si escaso valor ya que la ca-
pa sería atacada en medida importante por los arañazos o abra-
siones, proporciona un importante aumento de resistencia en el
vidrio tratado según la presente Memoria, ya que está protegi-
295 da de todo daño de la superficie por el tratamiento combinado
de resistencia a la abrasión.

300 Todo aquello que sea accesorio en la realización 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 se-



cundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

N O T A :

305 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 reivindicán a título privativo las siguientes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

310 1).- Procedimiento para reforzar el vidrio y aumentar su resistencia a la abrasión superficial, c a r a c t e r i z a d o por comprender:

315 a) el tratamiento de la superficie del vidrio con un compuesto que contiene un metal del grupo compuesto por el estaño, el titanio y el circonio, cuyo compuesto es pirolizable para formar un óxido metálico sobre la superficie del vidrio mientras dicha superficie se encuentra a una temperatura cuando menos tan elevada como la temperatura de pirolización del compuesto.

320 b) Un rociado posterior de dicha superficie con una solución acuosa de una sal de potasio para formar sobre la misma una capa de revestimiento continuo mientras dicho vidrio se encuentra todavía a una elevada temperatura en el campo próximo al punto de tensión del vidrio.

325 c) El mantenimiento del vidrio a una temperatura elevada

330 inferior al punto de tensión del vidrio durante un período de tiempo suficiente para conseguir un importante intercambio de iones de sodio y iones de potasio del vidrio hasta una profundidad suficiente para producir una importante tensión de compresión, aunque no durante un tiempo suficiente para producir un relajamiento de la tensión.

d) El enfriamiento del vidrio y su posterior lavado para eliminar de la superficie del vidrio todo exceso de sal de potasio, y.

335 e) Un ulterior rociado sobre la superficie de vidrio de un polímero de olefina en una cantidad suficiente para formar un revestimiento adherente y transparente sobre dicha superficie.

2).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicha sal de potasio comprende fosfato tripotásico.

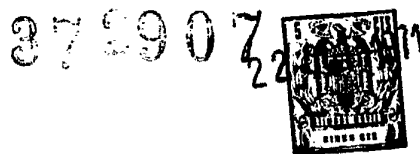
3).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicha sal potásica comprende fosfato dipotásico hidrogenado.

345 4).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicha sal de potasio comprende carbonato potásico.

5).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicho compuesto que contiene metal comprende cloruro estánnico.

350 6).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicho compuesto que contiene metal comprende alquil-titanato.

355 7).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicho compuesto que contiene metal comprende un compuesto pirolizable de circonio.



8).- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de que dicho compuesto que contiene metal comprende un éster organometálico elegido en el grupo constituido por los alquil-titanatos y los alquil-circonatos.

360

9).- Procedimiento según las reivindicaciones 1), 5), 6) y 7), caracterizado por el hecho de que dicho polímero de olefina comprende polietileno.

365

10).- Procedimiento según las reivindicaciones 5), 6) y 7), caracterizado por el hecho de que dicha sal de potasio comprende fosfato tripotásico.

11).- "PROCEDIMIENTO PARA REFORZAR EL VIDRIO Y AUMENTAR SU RESISTENCIA A LA ABRASION SUPERFICIAL".

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

MADRID, 27 de Octubre de 1.969.

P.A.

Modesto Polo
P.A.