

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES (11) 455931 (10) A1
(21)
(22) FECHA DE PRESENTACION
15 FEB. 1977

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
20198 A/76	16 Febrero 1976	Italia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA

(64) TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para el tratamiento de superficies vítreas"

(71) SOLICITANTE (S)

INDUSTRIE ZIGNAGO S. MARGHERITA S.p.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Fossalta di Portogruaro, Venezia, Italia

(72) INVENTOR (ES)

Gian Paolo Gambaretto y Vittorio Gottardi

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

M. Curell Suñol.

Br./41734
EX-IT

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

por VEINTE años

solicitada en España a favor de INDUSTRIE ZIGNAGO S.
MARGHERITA S.p.A., de nacionalidad italiana, domiciliada en
Fossalta di Portogruaro, Venezia, Italia, por "Procedimien-
to para el tratamiento de superficies vítreas", con priori-
dad de la solicitud italiana 20198 A/76 de fecha 16 Febrero
1976. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere al tratamiento
de superficies vítreas, al objeto de mejorar la resistencia
del vidrio al ataque químico. - - - - -

5. Para mejorar dicha resistencia son posibles y es-
tán previstos varios métodos, entre los que están: - - - - -
- modificar la composición del vidrio; - - - - -
 - provocar la formación de sulfato sódico, sucesivamente
deslavado en superficie por tratamiento en caliente con SO₂;

- realizar la combustión de un compuesto orgánico fluorado según el proceso denominado "IT" de la Sociedad Ball Bros.

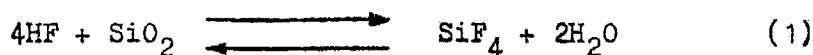
5. Es conocido, en efecto, que la resistencia química del vidrio resulta tanto más débil cuanto mayor es la cantidad de álcali en la estructura, álcalis que con su presencia alteran la solidez de la ligazón Si-O a la cual se atribuye la notable inercia química del vidrio constituido solamente por sílice. - - - - -

10. Los métodos antes recordados procuran disminuir el porcentaje de álcalis o en masa o en superficie para ofrecer así a los agentes atacantes una estructura más resistente. - - - - -

15. Cada uno de estos sistemas tiene por otra parte sus inconvenientes: cambiar la composición química del vidrio, además de comportar costes mayores por la temperatura de fusión más elevada, puede dar lugar a vidrios más difícilmente elaborables; el empleo de SO₂, además de ser costoso, y dar lugar a corrosiones en los hornos, implica el empleo de un gas extremadamente tóxico. - - - - -

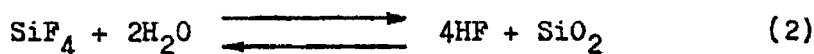
20. El proceso "IT" de la firma Ball Bros, que genera HF in situ mediante combustión del difluoroetano (CHF₂-CH₃), comporta el empleo, aunque en pequeñas cantidades, de un producto orgánico costoso y dificultades tecnológicas ligadas a la necesidad de dosificar y mezclar dos gases, el aire

y el difluoroetano. A ello se debe añadir el peligro de que el ácido fluorídico, además de atacar los álcalis, puede también eliminar en parte la sílice según la reacción: - -



5. por lo que la reacción requiere un control continuo y muy cuidadoso. - - - - -

10. Se ha encontrado ahora, y constituye el objeto de la presente invención, un procedimiento para el tratamiento superficial del vidrio para mejorar su resistencia al ataque químico, procedimiento que se basa en la eliminación de los álcalis por reacción con ácido fluorídico y se caracteriza por el hecho de que la superficie vítrea a tratar es puesta en contacto con una corriente gaseosa que contiene un compuesto de flúor y de silicio y agua, a temperatura comprendida entre 400 y 700°C. Más particularmente la presente invención preve poner la superficie vítrea a tratar en contacto con una corriente gaseosa que contiene tetrafluoruro de silicio y agua a una temperatura comprendida en el intervalo antes indicado, de modo que en la corriente gaseosa se establezca el equilibrio químico: - - - - -



20. Según un ulterior aspecto de la presente invención, dicha corriente gaseosa de tratamiento de la superfi-

5. cie vítrea se origina mediante barboteo de una corriente gaseosa, preferiblemente aire, a través de una solución de ácido fluosilícico que contiene sílice como cuerpo de fondo, mantenida a temperatura constante, de modo que la corriente gaseosa es saturada con SiF_4 y H_2O dando lugar al equilibrio en fase gaseosa tal como se ha indicado precedentemente. - - - - -

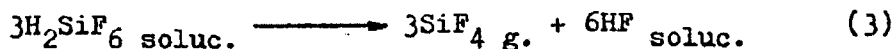
10. Sin querer poner límites precisos al ámbito de la presente invención, parece plausible considerar que en la base de la presente invención esté el descubrimiento de las siguientes propiedades y características: - - - - -

15. 1) Los vapores en equilibrio con una solución de ácido fluosilícico con sílice como cuerpo de fondo están constituidos simplemente por SiF_4 y H_2O (y no contienen HF, como se ha referido en cambio en la literatura), y provienen de soluciones en las cuales la relación molar F/Si está comprendida entre 5,0 y 5,2 (de promedio 5,1) y no es igual a 6, como correspondería a la fórmula H_2SiF_6 . - - - - -

20. 2) El comportamiento de estas soluciones es del tipo pseudo-azeotrópico, puesto que a cada temperatura existe una cierta concentración de ácido fluosilícico de relación molar $\frac{\text{F}}{\text{Si}} = 5,1$ que permanece constante y en equilibrio con el SiF_4 y con el H_2O y que se desarrolla también si las concentraciones SiF_4 y H_2O en el vapor condensado son diferentes que las del ácido de partida. Esto es debido al continuo

25.

ataque del SiO₂ en suspensión por parte del ácido fluorhídrico que se libera, según las siguientes ecuaciones: - - -



En substancia, por tanto, la corriente gaseosa de tratamiento de la superficie vítrea que se desea empobrecer en álcalis, contiene constantemente sílice, que se deriva del establecimiento en fase gaseosa del equilibrio precedentemente indicado, o sea: - - - - -



y en tales condiciones el HF puede atacar los álcalis del vidrio, desplazando siempre el equilibrio hacia la derecha, por lo que se garantiza no solamente que la sílice presente en el vidrio no sea atacada por el mismo HF, sino también que, en condiciones adecuadas, se tenga un depósito de SiO₂ en forma extremadamente subdividida (con dimensiones de las partículas comprendidas entre 0,1 y 0,3 micrones) hasta recubrir la superficie del vidrio. - - - - -

Puesto que a la ecuación (2) corresponde una constante K_p (dada por la relación de Lenfesty $\log K_p = 5,547 - \frac{6383}{T}$) - - - - -

$$K_p = \frac{p^4_{HF}}{p^2_{H_2O} \cdot p_{SiF_4}}$$

- cuyo valor varía al variar la temperatura (por ejemplo 575°C, $K_p = 0,01$) escogiendo adecuadamente la temperatura de la solución de ácido fluosilícico, de la que depende la relación SiF_4/H_2O en la corriente gaseosa de tratamiento,
5. la temperatura de tratamiento de la superficie vítrea, así como la duración del tratamiento mismo, las superficies vítreas tratadas pueden permanecer transparentes o bien ser opacificadas de modo distinto por depósito del SiO_2 . En particular, la entidad del eventual depósito de SiO_2 sobre el
10. vidrio tratado podrá ser aumentada aumentando la temperatura del saturador en el que la corriente gaseosa es saturada con SiF_4 y H_2O . - - - - -

- A su vez la instalación necesaria para realizar el procedimiento de la presente invención consiste en un saturador que contiene la suspensión de ácido fluosilícico
15. (generalmente con un contenido de flúor del 23-36% y una relación molar $F/Si = 5,0-5,2$) y sílice, mantenida a la temperatura deseada (generalmente entre 50° y 100°C), un rotámetro o fluxímetro para medir la corriente gaseosa (generalmente aire) y un tubo de aducción del saturador a los vidrios a tratar. - - - - -
- 20.

Este tubo debe estar aislado y calentado por lo menos a la temperatura del saturador para impedir la condensación

ción de los vapores saturados con la consiguiente separación de sílice y obstrucción del tubo. - - - - -

Entre las ventajas que se derivan de la presente invención son dignas de particular mención las siguientes:

5. a) empleo de reactivos poco costosos; la suspensión utilizada es preferiblemente la que proviene de la recogida de los humos que contienen flúor de la industria vidriera, de las industrias de los fertilizantes, etc., donde el flúor se desarrolla por sí mismo en forma de SiF_4 y debe ser eliminado por exigencias ecológicas mediante absorción en H_2O . - - -
- 10.

La reacción de absorción en H_2O es: - - - - -



- b) simplicidad de dosificación de los reactivos: fijada la temperatura del saturador, basta regular el volumen del aire para tener la cantidad de reactivos deseada en el tiempo.
15. c) obtención de vidrio que tiene una resistencia al ataque químico superior a todos los otros tratamientos: efectivamente, no sólo se tiene la eliminación de las superficies por ejemplo de los contenedores de los álcalis en forma de fluoruros, sino que se puede tener un depósito superficial
20. de sílice que, según la duración y la temperatura del acondicionamiento postratamiento, puede llevar a un manufactura

do cuya superficie tratada es similar a la de un recipiente de cuarzo. - - - - -

Esto es de particular interés en el caso de recipientes, para los cuales se obtiene el mencionado depósito sobre las superficies internas. - - - - -

5.

Se proporcionan ahora algunos ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, del procedimiento según la presente invención. - - - - -

EJEMPLO 1

10.

Una serie de recipientes de vidrio de un volumen interno de 50 c.c son puestos en una mufla provista de aspiración de los gases a 575°C, (la misma temperatura media que se tiene en el horno de recocción del proceso de fabricación). - - - - -

15.

La mufla está provista, en la parte anterior, de un orificio a través del cual puede pasar un tubo de acero inoxidable (diámetro interno = 8 mm) que es empujado por turno al interior de cada uno de los recipientes a tratar.-

20.

Este tubo está conectado, exteriormente a la mufla, al saturador con ácido fluosilícico mediante un tubo de politetrafluoroetileno, conocido en el comercio con el nombre de Teflon, flexible y aislado exteriormente con una faja calefactora. El saturador de ácido fluosilícico tiene un diá-

metro de 5 cm y una altura de 30 cm, lleno en sus dos tercios, está sumergido en un baño termostático a 70°C. A esta temperatura la concentración de equilibrio del ácido es:

$$F = 27,8\% \frac{F}{Si} = 5,08. \text{ - - - - -}$$

5. Mediante un fluxímetro se hace pasar una cantidad de aire igual a 50 litros/h (a temperatura ambiente) a través del saturador. - - - - -

A esta temperatura las cantidades de H₂O y SiF₄ transportadas por el aire saturado son respectivamente

10. 15,65 gr de H₂O/100 litros de aire y 7,21 gr de SiF₄/100 litros de aire. - - - - -

15. Después de haber puesto en régimen toda la instalación por 30 minutos extrayendo el tubo de aducción de los gases de la mufla, y enviándolos a recuperación, el tratamiento se inicia introduciendo en la mufla y, por turno, en el interior de los recipientes, el extremo del tubo de aducción, manteniéndolo por el tiempo deseado. Al término del tratamiento, los recipientes se mantienen a la misma temperatura durante aproximadamente una hora antes de la extracción.
20. Se han realizado en serie pruebas sucesivas, tratamientos con tiempos diversos y para cada tiempo de tratamiento se han tratado 4 recipientes. - - - - -

Los resultados han sido comprobados mediante el ensayo de resistencia química de la farmacopea americana

que titula con 0,02N H_2SO_4 las cesiones en álcali después del contacto durante una hora a 121°C con agua destilada. -

Algunos resultados obtenidos con tiempos diversos de tratamiento están representados en la tabla 1. - - - - -

TABLA 1

<u>Muestra No.</u>	<u>Tiempo de tratamiento en segundos</u>	<u>H₂SO₄ N/50 cc. empleados</u>	<u>Valor medio</u>	<u>Color del vidrio</u>
1	-	1,46		
2	-	1,70	1,560	blanco
3	-	1,66		transpa- rente
4	-	1,20		
5	15	0,058		
6	15	0,076	0,0745	blanco
7	15	0,095		transpa- rente
8	15	0,068		
9	30	0,048		
10	30	0,056	0,0525	blanco
11	30	0,065		transpa- rente
12	30	0,042		
13	60	0,051		
14	60	0,039	0,0438	blanco
15	60	0,044		transpa- rente
16	60	0,041		
17	180	0,038		

TABLA 1 (continuación)

18	180	0,047	0,0420	blanco
19	180	0,051		ligeramente
20	180	0,038		opaco
21	360	0,043		
22	360	0,052	0,0425	blanco
23	360	0,038		opaco
24	360	0,037		
25	720	0,048		
26	720	0,040	0,0408	blanco
27	720	0,036		opaco
28	720	0,039		

EJEMPLO 2

Con la misma instalación y del mismo modo descrito en el ejemplo 1 se han realizado otros tratamientos sobre los mismos tipos de recipientes, teniendo sin embargo controlada la temperatura de la suspensión de ácido fluosilícico a 50°C. - - - - -

A esta temperatura la concentración de equilibrio del ácido es $F = 31,5\%$; $F/Si = 5,1$. - - - - -

En fase gaseosa el aire saturado contiene: - - -

H₂O = 5,29 gr/100 litros aire; SiF₄ = 2,98 gr/100 litros de aire. En la tabla siguiente se refieren los resultados obtenidos ya dados como media de los cuatro recipientes para cada experiencia, realizada siempre a la temperatura de

5. 575°C. - - - - -

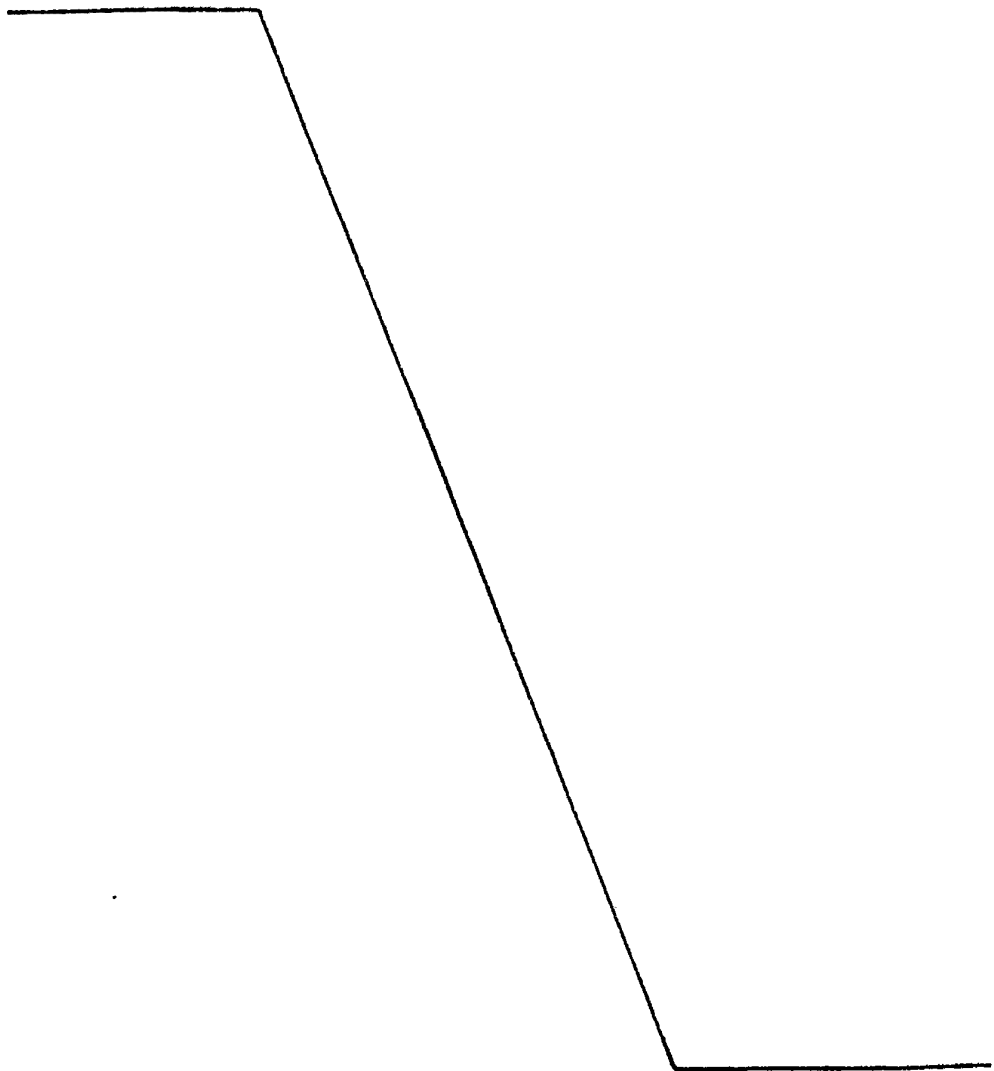
TABLA 2

Muestra	Tiempo tratamiento en segundos	H ₂ SO ₄ N/50 (cc.)	Color
101-104	-	1,56	blanco transparente
105-108	15"	0,112	" "
109-112	30"	0,082	" "
113-116	60"	0,075	" "
118-120	180"	0,061	" "
121-124	360"	0,047	" "
125-128	720"	0,046	" ligeramente opaco

10. En los ejemplos precedentes se ha hecho referencia constantemente a una corriente gaseosa de tratamiento producida de acuerdo con la forma de realización preferida o sea mediante barboteo a través de una solución de ácido fluosilícico mantenido a una temperatura preestablecida, pero queda entendido que el equilibrio expreso de la ecuación (2) puede ser originado en dicha corriente gaseosa con otros procedimientos químicos y de instalación. Por ejemplo, si en la solución de ácido fluosilícico no está presente sí

lice en suspensión o bien como cuerpo de fondo, cerca del SiF_4 se tendrá también la formación de HF que pasa directamente a la corriente gaseosa. - - - - -

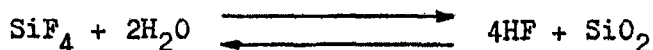
5. A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para el tratamiento de superficies vítreas, para hacerlas resistentes al ataque químico, del tipo en el que los álcalis presentes en el vidrio son eliminados por reacción con ácido fluorhídrico, caracterizado porque la superficie vítrea a tratar es puesta en contacto con una corriente gaseosa que contiene un compuesto de flúor y de silicio y agua, a temperatura comprendida entre 400 y 700°C. - - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto de flúor y de silicio es tetrafluoruro de silicio, por lo que en dicha corriente gaseosa se establece el equilibrio - - - - -



15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho tratamiento se efectúa a una temperatura de 500-600°C. - - - - -

20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la duración del tratamiento y la relación molar $\text{SiF}_4/\text{H}_2\text{O}$ en la corriente gaseosa están reguladas en función del depósito, por lo menos de sílice finísima, deseado sobre la superficie sometida al tratamiento. - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicha corriente gaseosa de tratamiento se origina mediante barboteo de un gas de transporte a través de una solución de ácido fluosilícico. - - - - -

5.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicha solución de ácido fluosilícico contiene sílice en suspensión o como cuerpo de fondo y se mantiene a una temperatura de 20-110°C, preferiblemente 50-80°C.

10.

7.- "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE SUPERFICIES VITREAS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID 15 JUN 1977

MAF EN SUÑOL -
Maf

maf.