



344014

344014

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
DE UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA,
A FAVOR DE LIBBEY OWENS FORD GLASS COMPANY, DE NACIONA-
LIDAD NORTEAMERICANA, RESIDENTE EN 811 MADISON AVENUE
TOLEDO - OHIO - U.S.A.

s o b r e

"PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA EL TRATAMIENTO DE
SUPERFICIES LISAS DE VIDRIO"



- La presente invención se refiere en líneas generales al tratamiento del cristal con objeto de impedir el desarrollo subsiguiente de defectos en el mismo. Más particularmente, se interesa en un tratamiento especial para
- 5.- el llamado cristal "flotante", como una fase preliminar a la elaboración en caliente o fabricación al calor de dicho cristal.
- 10.- Por medio de esta invención, es posible doblar, ablandar, recubrir con una película y de otro modo procesar por calor el cristal flotante sin producir ciertos defectos inconvenientes en los productos fabricados resultantes, que han llegado a considerarse como una característica de tales productos cuando se hacen con cristal flotante.
- 15.- Como explicación, el cristal flotante es cristal plano producido mediante al proceso flotante, relativamente nuevo, en el cual el cristal, ya sea en estado fundido ya como una cinta formada previamente, se entrega en una proporción controlada en un baño de metal derretido
- 20.- tal como estaño, y mientras está en dicho baño se somete a condiciones térmicas y físicas que aseguran (1) que el cuerpo de cristal fundido se establezca en la superficie del baño de metal; (2) que el cristal fundido en este cuerpo quede libre para fluir hacia los laterales y desarrollarse en una capa flotante de espesor estable y (3) que
- 25.- a medida que se desarrolla la capa de espesor estable, avance en la forma de cinta sobre la superficie del baño de metal y se enfríe gradualmente hasta que pueda retirarse sin daños por medios mecánicos.
- 30.- Normalmente, esto produce una última cinta de -



un espesor esencialmente igual al espesor estable o de equilibrio del cristal, pero puede producirse una cinta de espesor final, por ejemplo, incrementando la velocidad de los medios mecánicos de transporte que retiran la cinta del baño, para que el esfuerzo de tracción incrementado atenúe la capa de espesor estable, a medida que avanza sobre el metal fundido.

5.-

El cristal flotante así producido es liso, generalmente de un espesor uniforme, libre de deformaciones de superficie, poseyendo un lustre natural similar al acabado al fuego. En realidad se ha dicho que se compara favorablemente en apariencia con el vidrio cilindrado, sin ser necesarias las costosas y largas fases de rectificación y pulimentado.

10.-

15.-

En consecuencia, originalmente el cristal flotante parecía ofrecer un material de partida ideal del cual fabricar productos de especialidades de cristal tales como cristal doblado, cristal reblandecido, cristal recubierto con una película y productos semejantes. Sin embargo, pronto se descubrió que cuando el cristal flotante convencional se volvía a calentar a las temperaturas que exige el doblado (superiores a 537°C), el ablandamiento y gran parte de los cristales recubiertos, con frecuencia desarrollaba, en la inspección normal, lo que parecía ser unabruma tornasolada y blanca en la superficie que había estado en contacto con el metal fundido. Por ejemplo, en una prueba de producción real en un horno de doblado y ablandado, el 84'5% de un grupo seleccionado al azar de cristal flotante, algunas partes desarrollaron este defecto durante la fabricación de las luces traseras de auto--

20.-

25.-

30.-



- móvil y durante las fases de doblado, ablandamiento, por lo que se comprendió que estas partes tenían que fabricarse totalmente antes de que se observara el defecto o éste no pudiera detectarse la gravedad del problema, que puede apreciarse fácilmente desde un punto de vista comercial.
- 5.- Además, aunque a simple vista el defecto semeja a una bruma blanca, es evidente que al examinar la condición de la superficie real, ha tenido lugar un cambio considerable en el volumen o expansión de una capa delgada del cristal de superficie porque, bajo el microscopio, el defecto se ve como una masa de irregularidades de superficie, estando el área defectuosa ondulada o arrugada o conteniendo innumerables discontinuidades en las líneas orientadas al azar, que sólo pueden eliminarse mediante abrasión mecánica.
- 10.- El mecanismo exacto implicado en la formación de este defecto creado por el calor no se conoce definitivamente, pero el trabajo efectuado hasta la fecha sugiere que proviene de la oxidación del óxido estannoso en la superficie de cristal, que da el óxido estánnico. La teoría es que el estaño del baño flotante convencional se difunde en la cinta de la superficie moviéndose sobre ella, entrando en el cristal en la forma estannosa del óxido estannoso de los vapores liberados del baño fundido que contiene pequeñas cantidades de oxígeno disuelto y que, con el recalentamiento subsiguiente del cristal flotante por encima de los 537°C, el óxido estannoso de la superficie del cristal se convierte en óxido estánnico, debido a la inestabilidad del óxido estannoso a temperaturas elevadas y a la disponibilidad de oxígeno en la atmósfera.
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-



No obstante, sin tener en cuenta como se ocasiona, el desarrollo de dicho defecto de superficie durante el tratamiento de calor o fabricación en caliente, se evita según esta invención, tratando una superficie de cristal que ha estado en contacto con el metal fundido con gas SO₃ con anterioridad o de forma preliminar a cualquier recalentamiento del cristal.

5.-

Lo que hace este tratamiento de SO₃ tampoco se entiende del todo, pero parece que la química implicada - consiste en que el gas SO₃ reacciona con el óxido de sodio disponible en la superficie del cristal, para formar sulfato de sodio según la siguiente ecuación:

10.-



y que la eficacia del tratamiento puede deberse a que la reacción química disipa el Na₂O de la capa de superficie del cristal, con el resultado de que el óxido estannoso que está presente en la capa de superficie, llega a estar más implicado como un sistema de cristal modificador y así ya no es capaz de combinarse con el oxígeno de la atmósfera - durante el recalentamiento subsiguiente del cristal.

15.-

20.-

En cualquier caso, un objeto primario de esta - invención es proporcionar un tratamiento para el cristal después de que ha estado en contacto con el metal fundido que impedirá que se desarrollen defectos de superficie en el cristal cuando éste se recaliente.

25.-

Otro objeto es proporcionar un tratamiento de esta naturaleza que pueda llevarse a cabo durante los procedimientos convencionales para la producción de cristal fle tante y como parte de los mismos.

30.-

En los dibujos que se acompañan:

-344014



5.- La figura 1ª es una vista en sección longitudinal vertical, a través del extremo de descarga de la formación y el extremo de entrada de la zona de recocción de una máquina continua de cristal flotante, mostrando el aparato para tratar la cinta flotante de acuerdo con la invención,

La figura 2ª es una vista en sección de un fragmento, horizontal, tomada substancialmente siguiendo las líneas 2-2 de la figura 1.

10.- Según la presente invención, se dispone un método para producir cristal liso, en el cual una cinta de cristal recientemente formada está soportada y se mueve sobre un baño de metal fundido y se eleva del mismo, pasando después a una zona de recocción, caracterizado por exponer la superficie de la cinta que ha sido puesta en contacto con dicho baño de metal fundido, a los vapores de trióxido de azufre después que la cinta se eleva de dicho baño y antes de que la misma deje dicha zona de cocción.

20.- También según esta invención, se dispone un aparato para producir cristal flotante que incluye un depósito un baño de metal fundido en dicho depósito sobre el cual se lleva una cinta de cristal, un horno enfriador de cocción separado del depósito y medios para elevar progresivamente la cinta de cristal del baño y transportarlo a través del horno enfriador, caracterizado por una fuente de vapor que dirige trióxido de azufre hacia la superficie inferior de la cinta, una vez que ha sido elevada del baño.

25.- Refiriéndonos ahora más particularmente a los dibujos, se ha ilustrado, en los mismos el extremo de descarga y las partes asociadas de un aparato productor de cristal flotante. Como se aprecia mejor en la figura 1ª, un baño

30.-



- flotante de metal fundido 8, sobre el cual se ha formado una cinta de cristal flotante 9 y sobre el cual se mueve, está contenido en un depósito 10, que incluye un fondo 11 paredes laterales 12 y paredes finales 13 y que soporta -
- 5.- una estructura aérea que incluye un techo 14, una pared de extremo regulable verticalmente 15 y paredes laterales 16 que forman un túnel sobre el baño de metal fundido 8 y que definen un espacio superior.
- La temperatura del baño de metal fundido en el -
- 10.- depósito se regula para disponer temperaturas que varían desde 982°C, o más elevadas en el extremo de entrada (que no se muestra) hasta alrededor de 648°C o inferiores en el extremo de descarga que se ilustra en la figura 1ª; y esto - puede hacerse de muchos modos diferentes, incluyendo el -
- 15.- uso de reguladores térmicos inmersos en el metal fundido - como se indica en 17, o en el techo o espacio superior como se indica en 18.
- A temperaturas alrededor de los 648°C el cristal de la cinta flotante 9 tiene una viscosidad de cerca de -
- 20.- 108 poises y es suficientemente rígido para permitir su - retirada sin daños del baño de metal fundido 8 al pasar - sobre un rodillo elevador 19, un rodillo de soporte 20 y - los rodillos del horno enfriador 21.
- La fuerza de tracción para avanzar la cinta para
- 25.- retirarla progresivamente del baño flotante y pasarla al - interior del horno enfriador de cocción 22 y a través del mismo, puede disponerse induciendo parte o la totalidad de los rodillos 19 a través de 21 y mediante la disposición de uno o más rodillos superpuestos (que no se indican).
- 30.- Ahora bien, como se ha indicado antes, existen



evidentemente ventajas prácticas y comerciales en la realización del tratamiento de SO_3 de esta invención como parte en la operación convencional del cristal flotante y los procedimientos de la invención se prestan particularmente bien para dicha operación.

5.-

Así, mediante un trabajo exhaustivo de laboratorio y pruebas severas, se ha encontrado que la concentración de gas durante el tratamiento de SO_3 no es de importancia especial a causa de las bajas concentraciones, bajo el 2% que son totalmente adecuadas para impedir el defecto en tanto se mantenga un buen contacto entre el gas y la superficie de cristal que se está tratando.

10.-

Por otra parte, el éxito del tratamiento depende tanto del tiempo como de la temperatura, con temperaturas bajo 260°C y sobre 676°C , siendo generalmente indeseables las primeras, porque el tratamiento a temperaturas inferiores exige una cantidad excesiva de tiempo y las últimas porque el tratamiento a temperaturas más elevadas pueden producir sulfito sódico y una superficie grabada del cristal resultante.

15.-

20.-

Sin embargo, dentro de la gama de temperatura de 260°C a 676°C , la exposición de la superficie susceptible de una lámina de cristal flotante al gas SO_3 durante un período de tiempo suficiente, impedirá totalmente el desarrollo del defecto previamente encontrado durante cualquier subsiguiente doblado, ablandamiento, recubrimiento con película o fabricación por calor similar del cristal; y el tiempo necesario de exposición dependerá de la temperatura.

25.-

30.-

Por ejemplo, las láminas de cristal flotante tratadas al exponerlas a los vapores del SO_3 durante 15 minutos



5.- a 398°C no desarrollarán ningún defecto cuando se recalienten con posterioridad a 732°C, aunque 15 minutos es considerablemente más tiempo que el que se precisa para la mayoría de los procesos comerciales por calor y una hoja de control no tratada desarrolla un defecto denso y uniforme en las mismas condiciones.

10.- De modo similar, las láminas de cristal flotante, tratadas al exponerlas a los vapores del SO₃ durante 5 minutos a 426 y 482°C respectivamente, no desarrollaron defecto cuando posteriormente se recalentaron durante 10 minutos a 732°C y las láminas tratadas durante 5 minutos a 482°C y durante un minuto a 482°C y 537°C, respectivamente, no desarrollaron defectos cuando posteriormente se recalentaron a 732°C durante 15 minutos. Además, las láminas que fueron tratadas durante 5 minutos a 482°C y durante un minuto a 537°C no desarrollaron defectos incluso cuando el recalentamiento a 732°C se prolongó hasta 45 minutos.

15.- De modo adicional, las láminas de cristal flotante, tratadas mediante su exposición a los vapores de SO₃, mientras se enfrían a una temperatura real del cristal de 543 a 260°C durante un período de 9 minutos aproximadamente, no desarrollaron defectos cuando se someten a la prueba de recalentamiento normal (10 minutos a más de 732°C).

20.- En vista de cuanto antecede, se determinó que el extremo de entrada de un horno de enfriamiento de cristal flotante convencional, tal como el que se muestra en los dibujos con el número 22, proporcionaría un ambiente totalmente adecuado para llevar a cabo el tratamiento de la invención. En primer lugar, el horno de enfriado es una cámara cerrada semejante a un túnel; en segundo lugar, tiene una

25.-

30.-



- temperatura que disminuye gradualmente desde aproximadamente 582°C, en el extremo caliente o de entrada; tercero tiene una temperatura entre 582°C y 260°C aproximadamente durante sus primeros 64 m. de longitud por la cual se mueve la cinta flotante durante cerca de 11 minutos con el cristal de, aproximadamente, 6,350 mm de espesor. Y, finalmente, las corrientes naturales de este tipo de horno son tales, que un gas introducido en cualquier parte de las cámaras en forma de túnel, tiende a moverse hacia el extremo caliente y a acumularse en el mismo.
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-
- Según una incorporación preferida de la presente invención, ésta se practica dirigiendo el gas SO_3 hacia la superficie inferior de la cinta de cristal flotante, a través de las aperturas 23 de los tubos 24 situados transversalmente al horno de enfriado y justamente bajo la senda de viaje del cristal. Preferiblemente, los tubos 24 están colocados dentro de la longitud del horno de enfriado donde la temperatura es superior a 260°C. Por ejemplo, se han obtenido excelentes resultados con un tubo 24 situado entre el 8º y 9º rodillos del horno de enfriado, para alcanzar la cinta flotante precisaba 51 segundos después de su entrada en el horno de enfriado, y donde la temperatura estaba alrededor de los 571°C y un segundo tubo 24' situado entre el 16º y 17º rodillos del horno, precisando aproximadamente la cinta el doble de tiempo para llegar a los mismos y donde la temperatura estaba en la proximidad de los 562°C. Con esta disposición, el gas SO_3 se alimentó proporcionando 0'141575 m³ por hora de SO_3 y 0'424725 m³ por hora de aire a los tubos 24 y 24' en la presencia de un catalizador que promueve la formación de SO_3 . Las aper-



turas 23 en los tubos 24 y 24' estaban separados aproximadamente 0'0254 m y se prolongaban de lado a lado de la senda de viaje de la cinta. El flujo de gas SO_3 a través de los agujeros fué aproximadamente de 0'566300 m³ por hora.

- 5.- Como se ha indicado antes, el gas SO_3 suministra do por los tubos 24 y 24' no solo entraban en contacto con la superficie inferior de la cinta 9 directamente, sino - que también era transportado por las corrientes de aire - naturales dentro del horno de enfriado, para concentrarse
- 10.- en la corriente alta de la atmósfera, con lo que se obtuvo un buen contacto del gas con el cristal, bajo excelentes - condiciones de temperatura y tiempo.

- 15.- Con la disposición del tubo que se ha expuesto - con anterioridad, se dispuso un tubo adicional 24'' entre el segundo y tercer rodillos del horno, inmediatamente adyacente al extremo caliente del mismo, para su uso en el - caso de que pareciera necesaria una exposición adicional - a los vapores del SO_3 a elevadas temperaturas, para comple tar el control del defecto. Se encontró innecesario emplear
- 20.- el tubo añadido, pero su presencia fué considerada de valor como un factor de seguridad.

- 25.- Se apreciará que, aunque parece particularmente ventajoso llevar a cabo el tratamiento de SO_3 en el horno de enfriado o zona de recocido del aparato de cristal flo tante, el tratamiento también puede efectuarse en cualquier posición adelantada del horno de enfriado donde la cinta se eleve lo suficiente del baño de metal para permitir la - exposición de su superficie inferior a los vapores del SO_3 . Por ejemplo, el tratamiento podría llevarse a cabo en la
- 30.- zona de elevación 25 o antes. De modo similar, el cristal



5.- puede tratarse fuera del aparato de cristal flotante y una vez que ha sido recocido, mediante recalentamiento en la presencia de los vapores de SO_3 en cualquier momento antes e incluso durante el calentamiento previo que forma parte de la fabricación por calor o procedimiento de elaboración por calor.

10.- Además, aunque los tiempos y temperaturas particulares dados en los ejemplos anteriores, eliminan completamente el desarrollo del defecto durante cualquier fabricación del cristal por calor subsiguiente y convencional, se ha encontrado que el tratamiento del SO_3 incluso a menos de la temperatura y tiempo óptimos, a cualquier temperatura comprendida entre $260^{\circ}C$ y $676^{\circ}C$ durante más de un minuto, -
15.- reducirá notablemente y convertirá en un grado comercialmente aceptable, el desarrollo del defecto en el recalentamiento subsiguiente.

20.- Evidentemente, también esta invención no se limita al cristal flotante, sino que puede utilizarse siempre que el contacto con un baño de metal fundido o algún otro metal adecuado para el fin, durante un período de formación, someta al cristal a defectos de superficie resultantes del recalentamiento. La invención tampoco se limita a cualquier modo particular de producir vapores de SO_3 o a ponerlos en contacto con la superficie de cristal.

25.-

N O T A

En resumen, la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

30.- 1ª.- Procedimiento y dispositivo para el tratamiento de superficies lisas de vidrio, en el cual una cinta de cristal recientemente formada es soportada y se mueve por



un baño de metal fundido y se eleva del mismo, pasando sub-
siguientemente a una zona de recocido, caracterizado por -
exponer la superficie de la cinta que ha estado en contacto
con el baño de metal fundido a los vapores de trióxido sul-
fúrico, después que la cinta se eleva del baño y antes de -
que abandone la zona de recocido.

5.-

2ª.- Procedimiento y dispositivo para el tratamien-
to de superficies lisas de vidrio, según la reivindicación
primera, caracterizado porque la zona de recocido está sub-
tancialmente cerrada y en ella se expone la cinta a los va-
pores de trióxido sulfúrico en una concentración que no es
materialmente inferior al 2% antes de que el cristal de la
cinta se haya enfriado por debajo de los 260°C.

10.-

3ª.- Procedimiento y dispositivo para el trata-
miento de superficies lisas de vidrio, según las reivindi-
caciones primera o segunda, caracterizado, porque la cinta
entra en contacto con los vapores de trióxido sulfúrico -
durante un período comprendido entre 1 y 15 minutos, a tem-
peraturas entre 260°C y 676°C.

15.-

4ª.- Procedimiento y dispositivo para el trata-
miento de superficies lisas de vidrio, según las reivindi-
caciones primera a tercera, caracterizado porque la cinta
se expone a una concentración de los vapores de trióxido -
sulfúrico por encima del 2% durante más de un minuto, a -
una temperatura de 260°C aproximadamente.

20.-

5ª.- Procedimiento y dispositivo para el trata-
miento de superficies lisas de vidrio, según la reivindica-
ción primera, caracterizado porque el metal fundido estaño.

25.-

6ª.- Procedimiento y dispositivo para el trata-
miento de superficies lisas de vidrio, según la reivindica-

30.-



- 5.- ción cuarta, caracterizado por dirigir los vapores de trióxido sulfúrico hacia la superficie inferior de la cinta, mientras esta parte está en la zona de recocido y mientras el cristal en la misma permanece a una temperatura superior a los 260°C.
- 7ª.- Procedimiento y dispositivo para el tratamiento de superficies lisas de vidrio, según la reivindicación sexta, caracterizado por dirigir los vapores de trióxido sulfúrico hacia una pluralidad de áreas longitudinalmente espaciadas de la cinta que se prolongan a través de la anchura de la misma.
- 10.- 8ª.- Procedimiento y dispositivo para el tratamiento de superficies lisas de vidrio, caracterizado porque incluye un depósito, un baño de metal fundido en el tanque sobre el cual se pasa una cinta de cristal, un horno de enfriamiento de recocido separado del depósito y medios para elevar progresivamente la cinta de cristal del baño e introducirla y pasarla por el horno de enfriamiento, y por comprender una fuente de vapor que sirve para dirigir los vapores de trióxido sulfúrico hacia la superficie inferior de la cinta, después que ha sido elevada del baño.
- 15.- 20.- 9ª.- Procedimiento y dispositivo para el tratamiento de superficies lisas de vidrio, según la reivindicación octava, caracterizado porque los medios para transportar la cinta dentro del horno de enfriamiento, comprenden una serie de rodillos transversales separados y un tubo perforado que forma parte de la fuente de vapor, situado entre los rodillos y el horno de enfriamiento.
- 25.- 30.- 10ª.- PROCEDIMIENTO Y DISPOSITIVO PARA EL TRATAMIENTO DE SUPERFICIES LISAS DE VIDRIO.

- 15 - 344014



1967

Según se describe en la presente memoria que consta de quince folios mecanografiados por una sola cara y dibujos.

Madrid, 10 AGO. 1967

A handwritten signature or initials in black ink.

344014

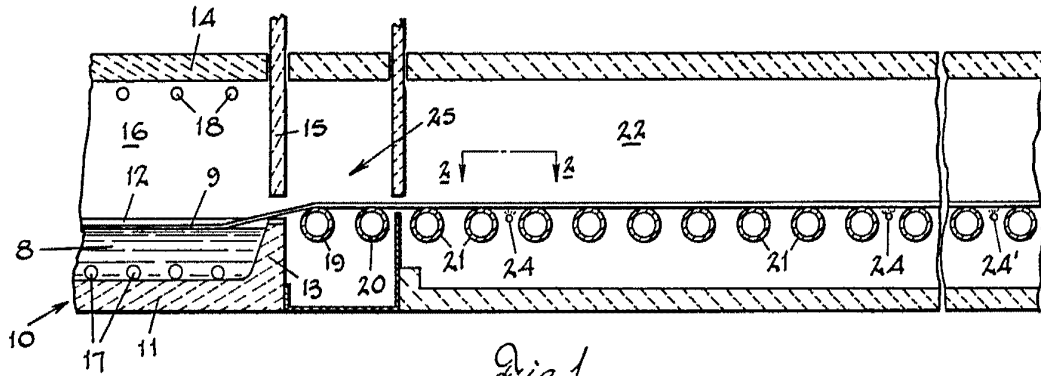


Fig. 1.

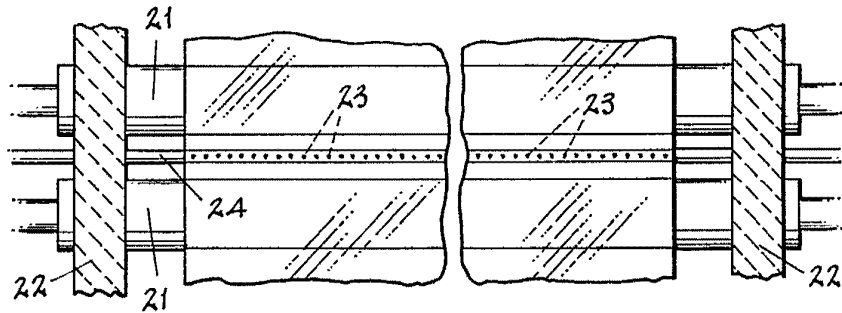


Fig. 2.

ESCALA VARIABLE
Fecha 1.º AGO 1967 de 18.