

353301

27 ABR



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: GLAVERBEL.

Residencia: 166, Chaussée de la Hulpe, WATERMAEL-BOITSFORT,
BELGICA.

Enunciado: "UN PROCESO Y SU CORRESPONDIENTE APARATO PARA
FORTALECER UN CUERPO DE VIDRIO O MATERIAL VITRO-
CRISTALINO MEDIANTE UN PROCESO DE TEMPLE QUIMICO".

Prioridad: de las solicitudes de patentes luxemburguesa nº
53.555 del 28 de Abril de 1967 y británica nº
14.778/68 del 27 de Marzo de 1.968.

-. - . - . -



Este invento se refiere a un proceso para templar cuerpos vítreos y vitro-cristalinos.

Es sabido que los iones de metales pueden ser forzados a difundirse en el vidrio desde un medio de contacto en intercambio por otros iones del vidrio. Si la naturaleza de los iones que penetran en el vidrio y las condiciones de temperatura que se obtienen durante los intercambios iónicos son apropiadamente escogidas, el intercambio iónico conduce a la producción o incremento de fuerzas de compresión en las capas exteriores del vidrio. En otros términos, el vidrio es templado químicamente.

Se conocen dos tipos de proceso para templar químicamente el vidrio. En un tipo de proceso, (denominado en adelante como el "tipo de alta temperatura"), un intercambio iónico tiene lugar a una temperatura suficientemente elevada para que se produzca una relajación de fuerzas en el vidrio y los iones que penetren en el vidrio sean tales que confieran un bajo coeficiente de dilatación térmica sobre las capas exteriores del vidrio. En el otro tipo de proceso, (Denominado en adelante como el "tipo de baja temperatura") los iones de las capas exteriores del vidrio son sustituidos por iones mas grandes y el intercambio iónico se efectúa mientras las capas exteriores del vidrio estan a una temperatura por debajo del punto de recocido (correspondiente a una viscosidad de $10^{13,2}$ poises), forma que no se producirá relajación de fuerzas, o se producirá solamente en una pequeña amplitud.

De acuerdo con el presente invento se ha comprobado que los procesos de temple químico de los tipos de alta y de baja temperatura son mas efectivos si la temperatura del cuerpo disminuye, dentro de la gama de temperaturas viable para el tipo de proceso de temple químico de que se trate, durante el periodo del intercambio iónico.



En consecuencia, el presente invento incluye cualquier proceso para fortalecer un cuerpo de vidrio mediante un proceso de temple químico del tipo de alta temperatura según aquí se define, en el que durante el periodo en que tiene lugar el intercambio iónico entre el vidrio y el medio de contacto, la temperatura del vidrio es forzada a descender dentro de una gama de temperaturas suficientemente alta para que se produzca la relajación de fuerzas en el vidrio.

El invento también incluye cualquier proceso para fortalecer un cuerpo de vidrio mediante un proceso de temple químico del tipo de baja temperatura que aquí se define, en el que durante el periodo en el que tiene lugar el intercambio iónico entre el vidrio y el medio de contacto, la temperatura del vidrio es forzada a disminuir dentro de una gama de temperaturas por debajo del punto de recocido del vidrio.

Particularmente el invento es muy adecuado para utilizar en el temple de vidrio formado de constituyentes ordinarios baratos, tales como sílice, sosa, cal y feldespato. El intercambio iónico puede ser un intercambio entre iones de metales alcalinos, por ejemplo, puede implicar la sustitución de iones de sodio del vidrio por iones de litio en el caso de un proceso de alta temperatura, y por iones de potasio en el caso de un proceso de baja temperatura.

Constituye una ventaja el comenzar el intercambio iónico a una temperatura elevada dentro de la gama de las temperaturas permisibles porque a más elevada temperatura más elevado es el coeficiente de difusión de determinados iones en el vidrio. Los efectos sobre el vidrio, en función de sus propiedades mecánicas, son sin embargo mejores si la temperatura es disminuida durante el proceso de intercambio iónico, que si se mantiene la tempera-



tura inicial durante todo el proceso. La razón de tal mejora no es conocida con certidumbre. La realización del intercambio iónico a una temperatura que se mantenga elevada dentro de la gama permisible durante todo el proceso, parece conducir a un aumento
5 indebido en la concentración de los iones que se sustituyen en una capa superficial del vidrio de entre 1 y 30 micrones de espesor. Estos iones se encuentran en lugares normalmente no ocupados por los iones de metales alcalinos del vidrio insustituído. Si la temperatura es suficientemente disminuida durante el periodo
10 del intercambio iónico, tal concentración excesiva es impedida o reducida y ello parece conducir a los resultados mejorados. La realización de un proceso de temple de acuerdo con el invento incrementa la resistencia tensil del vidrio, y el aumento en la resistencia es mayor que el que puede obtenerse manteniendo la temperatura constante al valor medio de las temperaturas predominantes durante el temple. La resistencia tensil transmitida por el
15 tratamiento de temple tiende también a ser retenida durante periodos más prolongados cuando el temple se realiza de acuerdo con el invento.

20 También se ha comprobado que en muchos casos la superficie del vidrio templado tenía una mejorada resistencia química a los agentes atmosféricos.

25 Cuando se realiza un proceso de temple de tipo de alta temperatura, preferiblemente la temperatura inicial durante el periodo del intercambio iónico es por lo menos igual a $1,05 T_g$, en que T_g es la temperatura a la que la viscosidad del vidrio es de $10^{13,2}$ poises. Para un proceso de tipo de baja temperatura, la temperatura inicial es preferiblemente es por lo menos de $0,6 T_g$.

30 Preferiblemente, la temperatura de la superficie del vidrio durante el intercambio iónico se reduce por lo menos en



40°C. La temperatura puede descender considerablemente más, por ejemplo en más de 100°, por ejemplo 150°C o incluso 200°C.

El intercambio iónico puede tener lugar entre el vidrio y un medio de contacto en fusión que constituye un recubrimiento sopor-
5 tado por el vidrio o que constituye un baño o baños en los que el cuerpo de vidrio es sumergido. Cuando se utiliza un baño del medio, el cuerpo de vidrio puede ser precalentado antes de ponerlo en contacto con el baño para evitar o reducir el choque térmico y para reducir el tiempo del tratamiento. Desde luego, también pue-
10 de aplicarse un recubrimiento del medio a un cuerpo de vidrio precalentado. Un medio en fusión puede estar compuesto, por ejemplo, de una sal de potasio, por ejemplo nitrato de potasio, o de una sal de litio, por ejemplo cloruro de litio, o de una mezcla de sustancias que incluya una sal de potasio o de litio.

15 Cuando se utiliza un baño de temple químico, un artículo a ser templado puede ser movido progresivamente a través del baño, y puede mantenerse un desnivel de temperaturas en el baño de forma que la temperatura requerida disminuya según avanza el artículo. El desnivel de temperaturas puede mantenerse facil-
20 mente facilitando una sucesión de calentadores de inmersión en el baño a diferentes temperaturas. Además, mediante la selección apropiada del número, distanciamiento y dimensiones relativas de los calentadores a lo largo del recorrido seguido por el cuerpo de vidrio, la curva de la temperatura superficial en cualquier parte
25 del cuerpo durante el intercambio iónico puede tener cualquier forma predeterminada. La velocidad del movimiento del cuerpo a través del baño también puede variar. Cuando se realiza el invento de esta forma, cada una de las sucesivas partes del cuerpo considerado desde su extremo delantero a su extremo posterior, queda
30 expuesta a una temperatura que disminuye durante el intercambio



iónico.

El uso de un baño de temple químico con un desnivel de temperaturas que disminuyen en la dirección del movimiento del artículo a través del baño es de particular importancia para temple
5 plar una cinta de vidrio estirada según la misma se mueve continuamente alejándose de la zona de estiraje en la que el vidrio está a una elevada temperatura. En una máquina para estirar vidrio del tipo Colburn, la cinta estirada de vidrio pasa sobre un rodillo de curvar y despues a lo largo de un horno continuo de recocido
10 en el que el vidrio es enfriado progresivamente. El temple mediante intercambio iónico de acuerdo con el invento puede tener lugar en un tal horno continuo de recocido. Así, un baño de temple puede ser facilitado en el horno de recocido y la cinta de vidrio puede ser guiada a través de éste baño de forma que el temple ocurra a una temperatura que disminuye hacia el extremo de salida
15 del baño.

El temple de acuerdo con el invento puede ocurrir en cada uno de dos o más baños en sucesión, estando los baños sucesivos a temperaturas sucesivamente más bajas. Cuando se temple
20 vidrio estirado, el vidrio puede ser cortado entre los sucesivos tratamientos en los baños antes de que el temple haya avanzado, tanto que se haga difícil un corte limpio.

Se ha comprobado que el descubrimiento sobre el que está basado el invento es útil también en el temple químico de un
25 cuerpo de material vitro-cristalino de cualquier grado de cristalización. Un cuerpo vitro-cristalino puede ser químicamente templado substituyendo iones de las capas exteriores del cuerpo, a una temperatura suficientemente elevada para que se produzca la relajación de fuerza, por iones que confieran un menor coeficiente de dilatación térmica sobre dichas capas exteriores, o susti-
30 te de dilatación térmica sobre dichas capas exteriores, o susti-



tuyendo iones de las capas exteriores del cuerpo por iones mas grandes mientras las mencionadas capas estan a una temperatura por debajo del punto de recocido de la fase o fases vítreas del cuerpo. La información facilitada con anterioridad con respecto
5 al uso del invento en el temple químico del vidrio es generalmente aplicable al uso del invento en el temple químico de material vitro-cristalino.

El invento incluye el aparato para utilizar en la realización de un proceso como anteriormente se describe, y que
10 comprende por lo menos un depósito para contener un baño del medio que contiene los iones para su difusión en el mencionado cuerpo, medios para transportar un cuerpo a lo largo de un recorrido que se extiende dentro y fuera de dicho depósito, y medios para mantener un desnivel de temperatura en dicho baño, disminuyendo
15 la temperatura a lo largo del indicado recorrido en la dirección del movimiento de referido medio de transporte. El medio de transporte puede comprender un transportador sinfín que soporta unos bastidores u otros soportes para los artículos a ser templados, o puede comprender rodillos debidamente dispuestos para desplazar
20 y guiar una cinta continua de vidrio dentro y fuera del depósito o depósitos.

Ciertas realizaciones del invento se describirán ahora con referencia a los adjuntos dibujos esquemáticos que comprenden las Figuras 1 y 2 que son alzados en sección de dos aparatos
25 diferentes.

El aparato que se muestra en la Figura 1 incluye un depósito (1), un compartimento para precalentamiento (2) y un compartimento para enfriamiento (3). El depósito (1), que comprende una pared de fondo (4) y paredes de extremo (5 y 6), contiene un
30 baño (7) de sal de potasio en fusión. En el interior del depósi-



to existen unos intercambiadores térmicos (8) que están situados cerca del fondo (4) y en los que son circuladas las corrientes del fluido para mantener a los intercambiadores térmicos a temperaturas que decrecen desde el intercambiador del extremo izquierda al intercambiador de la derecha del depósito.

El compartimento de precalentamiento (2), que está delimitado en parte por paredes laterales (9 y 10) está equipado con medios calentadores (que no se muestran) para facilitar un precalentamiento ligero o considerable de los artículos según los mismos pasan a través de tal compartimento. El compartimento de enfriamiento (3) que está delimitado en parte por paredes laterales (11 y 12) está equipado con enfriadores (que no se muestran) para facilitar el enfriamiento lento o rápido de los artículos después de que los mismos han pasado a través del depósito (1).

Entre el compartimento de precalentamiento (2) y el depósito (1) y entre el compartimento de enfriamiento (3) y el depósito (1) hay unas compuertas (13) que se abren y se cierran según se precise por el movimiento de los artículos a ser templados, según se referirá. Unas compuertas adicionales (13) en lo alto de los compartimentos de precalentamiento y de enfriamiento separan dichos compartimentos de un compartimento superior (14) donde las chapas finas de vidrio (15) son cargadas sobre los bastidores (16) preparatoriamente al temple y posteriormente se retiran después del temple. Los bastidores (16) están suspendidos de un transportador sin fin (17) que circula en una dirección contraria a la de las agujas del reloj en la disposición de la Figura.

Se describirá ahora una operación típica del aparato. Las chapas de vidrio (15), de 2 mm. de espesor, son cargadas sobre los bastidores (16) durante el tiempo en que se encuentran en el compartimento (14). Mediante la rotación del transportador

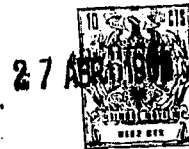


(17), las chapas de vidrio son transportadas a través del compartimento de precalentamiento (2) en el que las mismas son calentadas a una temperatura de 500°C. Subsiguientemente las chapas son transportadas al interior del baño (7) de nitrato de potasio en fusión y a lo largo del baño hasta su extremo derecho donde las chapas son elevadas fuera del baño y transportadas al interior del compartimento de enfriamiento. Las chapas permanecen en el baño (4) durante quince horas, durante cuyo periodo las chapas son descendidas de temperatura de 500°C a 350°C. Esta disminución de temperatura está determinada por las temperaturas de los sucesivos intercambiadores térmicos (8), el primero de los cuales (el intercambiador de la izquierda) se mantiene a 500°C, y las temperaturas de los restantes intercambiadores disminuye por escalones de 37,5°C.

Durante la inmersión de las chapas en el baño, iones de sodio de las capas exteriores del vidrio llegan a ser sustituidos por iones de potasio y éste intercambio iónico conduce a la producción de fuerzas de compresión en las capas exteriores del vidrio. Durante el tiempo en que las chapas están a una temperatura elevada el intercambio iónico progresa rápidamente. En esta zona de alta temperatura puede tener lugar alguna reacción resultante del aumento de la concentración de iones de potasio en las capas exteriores de la chapa de vidrio, pero cualquier tendencia a que se produzca tal aumento disminuye según decrece la temperatura. En el proceso descrito, una considerable parte del intercambio iónico se produce en las temperaturas inferiores.

Las chapas templadas son lentamente enfriadas en el compartimento de enfriamiento (3) y subsiguientemente son retiradas de los bastidores (16) después de penetrar de nuevo en el compartimento superior (14).

Un tratamiento similar puede realizarse con chapas



vitro-cristalinas, obtenidas de una mezcla con la siguiente composición en porcentajes en peso:

	SiO ₂	42,3%
	Al ₂ O ₃	31,2%
5	Na ₂ O	10,4%
	K ₂ O	6,2%
	CaO	1,8%
	TiO ₂	7,4%
	As ₂ O ₃	0,7%

10 Con referencia ahora a la Figura 2, ésta Figura muestra parte de una máquina estiradora de vidrio que comprende una cámara de estiraje (18) en la que una cinta de vidrio es estirada ascendentemente desde un suministro de vidrio en fusión y subsiguientemente es pasada a lo largo de una cámara horizontal de enfriamiento (20). Un depósito (21) está instalado en ésta cámara horizontal.

15 La cámara de estiraje (18) comprende paredes espaciadas (23 y 24) y en la parte superior de ésta cámara hay un rodillo curvador (25) sobre el que la cinta de vidrio pasa a la cámara horizontal (20). La cámara horizontal, que está delimitada en parte por la pared de fondo (26) y el techo (27), contiene unos rodillos horizontales (28) para transportar la cinta de vidrio. El depósito (21), que está delimitado en parte por la pared de fondo (29) y las paredes de extremo (30 y 31), contiene un baño (32) consistente en una mezcla de sales de sodio y litio. En el interior del depósito hay unos intercambiadores térmicos (33) situados cerca del fondo (29). Las corrientes del fluido a diferentes temperaturas circulan en los sucesivos intercambiadores térmicos para mantener un desnivel de temperatura en el baño. Dos rodillos 25 34 están situados en el interior del depósito y la cinta de vidrio 30 pasa bajo tales rodillos. La cinta de vidrio es así obligada a cir-



cular a través del baño de sales en fusión.

Una operación típica de la instalación según la Figura 2, es como sigue:

La velocidad de la cinta de vidrio y las dimensiones
5 del depósito (21) son tales que cada parte de la cinta permanece
sumergida en el depósito (21) durante diez minutos. El intercambiador de la izquierda se mantiene a 800°C y las temperaturas de los restantes intercambiadores térmicos descienden en 50°C de un intercambiador al siguiente, de forma que la temperatura del baño
10 cerca del extremo de salida del depósito es de 600°C, la cual está por encima del punto de recocido del vidrio. Mientras cualquier parte determinada de la cinta de vidrio se encuentra en el baño, iones de litio penetran en las capas superficiales del vidrio y sustituyen a iones de sodio, y éste intercambio iónico tiene
15 lugar mientras la temperatura del vidrio disminuye según antes se describió. Después de salir del depósito, la cinta de vidrio es curvada sobre un rodillo (28) y entonces continúa su movimiento horizontal a lo largo de la cámara (20). En la subsiguiente parte de la cámara, la cinta continúa para ser enfriada y pasado el baño de temple químico la cinta es lavada con agua para eliminar los
20 vestigios de sal, y es secada con aire caliente. Las estaciones de lavado y secado no se muestran.

25 Habrá de entenderse que los efectos del temple pueden ser variados ajustando las temperaturas de los intercambiadores térmicos.

Según ya se ha referido, el intercambio iónico en un proceso de acuerdo con el invento puede tener lugar entre un cuerpo de vidrio y una cantidad de medio soportado como un recubrimiento sobre el vidrio. A continuación se da un ejemplo de tal procedimiento: Una chapa de vidrio de sosa-cal fué precalentada a 490°C
30



5 y rapidamente sumergida y extraída de un baño de nitrato de potasio a la misma temperatura. Como consecuencia de la inmersión, la chapa extraída estaba completamente cubierta con una fina película de sal de potasio. A la extracción desde el baño, la chapa fue enfriada lentamente desde 490°C hasta 350°C durante un periodo de diez horas en una cámara de enfriamiento. La chapa de vidrio fue después lavada y secada. Como consecuencia del tratamiento, se habian establecido fuerzas de compresión en las capas superficiales del vidrio.

10 En un proceso comparativo, una chapa de vidrio de la misma composición que la tratada en el Ejemplo 2 fue sometida al mismo tratamiento, excepto que la temperatura de la chapa se mantuvo en 490°C durante todo el periodo de diez horas. Las fuerzas de compresión establecidas en las capas superficiales del vidrio eran menos que las fuerzas de compresión producidas en el Ejemplo 15 2. Además la chapa tratada de acuerdo con el Ejemplo 2 era menos susceptible al ataque químico por el agua que la chapa que fué templada bajo condiciones de temperatura constante.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso y su correspondiente aparato para fortalecer un cuerpo de vidrio o material vitro-cristalino mediante un proceso de temple químico, caracterizado el procedimiento porque durante el periodo en que tiene lugar el intercambio iónico entre el cuerpo y el medio de contacto la temperatura del cuerpo es obligada a decrecer dentro de una gama de temperaturas que sea suficientemente elevada para que se produzca una relajación de fuerzas en el cuerpo y los iones que penetren en el cuerpo sean tales que confieran un bajo coeficiente de dilatación térmica sobre las capas exteriores del cuerpo, o dentro de una gama de tem-

25

30



peraturas por debajo del punto de recocido del cuerpo cuando los iones que penetran en el cuerpo son mayores que los iones sustituidos del cuerpo.

5 2. Un proceso según la Reivindicación 1, en que la temperatura inicial durante el periodo del intercambio iónico es por lo menos de $1,05 T_g$ cuando los iones que penetran en el cuerpo son tales que confieren un bajo coeficiente de dilatación térmica sobre las capas exteriores del cuerpo.

10 3. Un proceso según la Reivindicación 1, en que la temperatura inicial durante el periodo del intercambio iónico es por lo menos de $0,6 T_g$ cuando los iones que penetran en el cuerpo son mayores que los iones sustituidos del cuerpo.

15 4. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones en que la temperatura de la capa superficial del cuerpo durante el intercambio iónico es reducida por lo menos en 40°C .

 5. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, en que el cuerpo es un vidrio de sosa-cal.

20 6. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, en que el intercambio iónico es un intercambio de iones de metales alcalinos.

 7. Un proceso según la Reivindicación 6, en que el intercambio iónica implica la sustitución de iones de sodio en el cuerpo por iones de potasio o litio.

25 8. Un proceso según la Reivindicación 7, en que el mencionado medio está formado por una sal de potasio o de litio en fusión, o una mezcla de sustancias en fusión que incluyen una sal de potasio o de litio.

30 9. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, en que el cuerpo es pasado a través de una can-



tividad del medio que contiene los iones que se difundan en el cuerpo en intercambio por otros iones, y en que la temperatura del medio disminuye a lo largo del recorrido del movimiento del cuerpo.

5 10. Un proceso según la Reivindicación 9, en que el cuerpo es una cinta de vidrio que es pasada progresivamente a través del medio.

11. Un proceso según la Reivindicación 10, en que la cinta de vidrio pasa continuamente dentro del medio desde la zona de estirado de una máquina de estirado de vidrio.

10 12. Un proceso según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, en que el medio de contacto es soportado como un recubrimiento sobre el cuerpo durante el intercambio iónico.

15 13. Un proceso según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, en que el cuerpo es precalentado y después puesto en contacto con el referido medio, estando éste a la temperatura en que comienza el intercambio iónico.

20 14. Un proceso y su correspondiente aparato para fortalecer un cuerpo de vidrio o material vitro-cristalino mediante un proceso de temple químico, caracterizado dicho aparato porque comprende por lo menos un depósito para contener un baño del medio que contiene iones para su difusión en el mencionado cuerpo, medios para transportar un cuerpo a lo largo de un recorrido que se extiende dentro y fuera de dicho depósito, y medios para mantener un desnivel de temperatura en dicho baño, disminuyendo la temperatura a lo largo de dicho recorrido en la dirección del movimiento de dichos medios transportadores.

25 30 15. Un aparato según la Reivindicación 14, en que los mencionados medios para mantener un desnivel de temperatura en dicho baño comprenden por lo menos un intercambiador térmico a través del cual puede ser circulado un fluido.

27 ABR



16. Un aparato según las Reivindicaciones 14 o 15, en que dichos medios transportadores comprenden por lo menos un soporte sobre el que puede situarse un artículo a ser tratado y que está montado sobre un transportador accionado.

5 17. Un aparato según las Reivindicaciones 14 o 15, en que dichos medios transportadores comprenden rodillos adecuadamente dispuestos para desplazar y guiar una cinta continua de vidrio dentro y fuera del mencionado depósito o depósitos.

10 18. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCESO Y SU CORRESPONDIENTE APARATO PARA FORTALECER UN CUERPO DE VIDRIO O MATERIAL VITRO-CRISTALINO MEDIANTE UN PROCESO DE TEMPLE QUIMICO".

15 Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 27 de Abril de 1.968

BERNARDO UNGRIA
P.P.

20

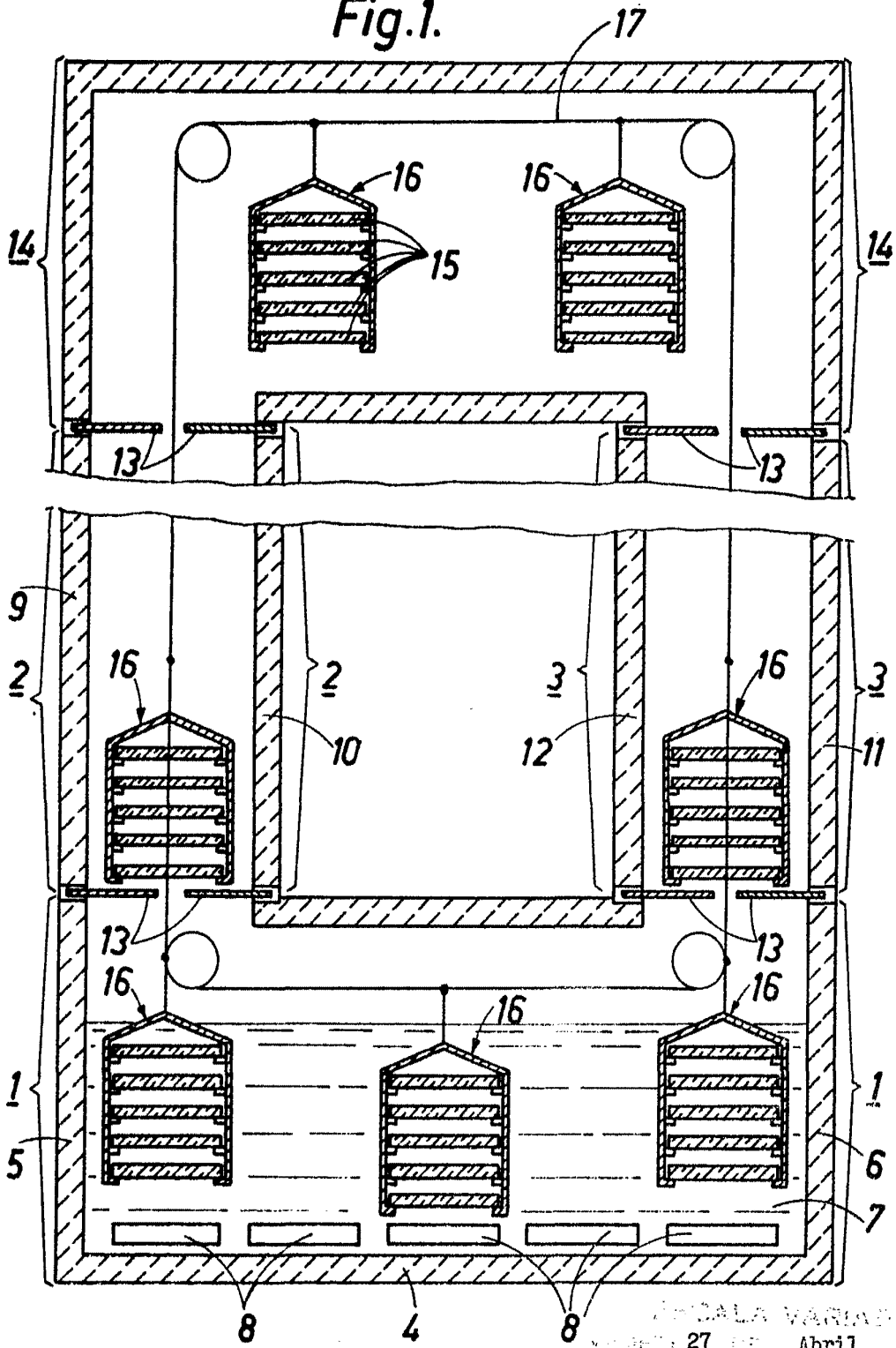
25

30



2.75

Fig.1.



INDICIA VARIAS
 27 DE Abril
 1952

PATENT OFFICE
 MADRID 27 de abril de 1968

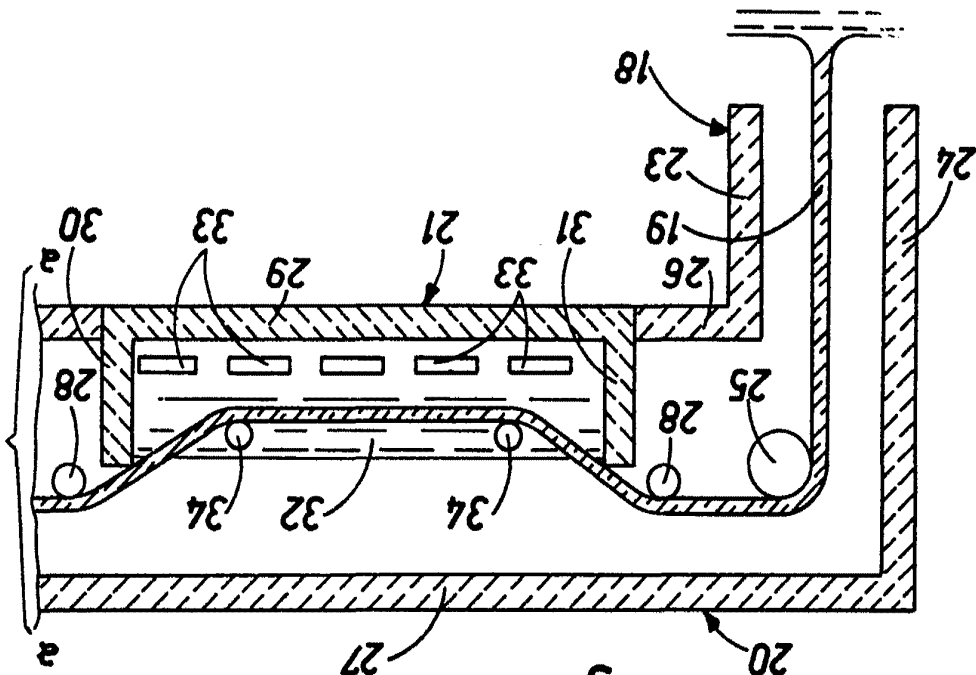


Fig. 2.