

362819

22 EN



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. S.
CLASE <u>C-03-</u>
SUBCLASE <u>B</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE

UNA PATENTE DE INVENCION, POR VEINTE AÑOS, EN ESPAÑA,  
A FAVOR DE COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, DE NACIONALIDAD  
FRANCESA, RESIDENTE EN NEUILLY-SUR-SEINE (FRANCIA)  
Boulevard Victor-Hugo, nº 62,

sobre:

"PERFECCIONAMIENTOS EN UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION  
DEL VIDRIO"



La presente invención se refiere a la fabricación del vidrio y más especialmente a la preparación de cargas de materias primas destinadas a ser introducidas en un horno de fusión del vidrio para obtener una elaboración más económica del vidrio por aumento de la velocidad de fusión y/o del afinado a la vez que se confiere al vidrio fundido una homogeneidad satisfactoria.

Se ha propuesto ya introducir en las cargas vidrieras los óxidos alcalino-térreos propiamente dichos y de magnesio que, para simplificar, se designarán en lo sucesivo por la expresión "óxidos alcalino-térreos", no bajo forma de carbonatos que son las más de las veces la caliza y la dolomía, sino al menos parcialmente bajo la forma de los óxidos propiamente dichos de estos metales, que se obtienen generalmente por cocción de los carbonatos naturales.

Los numerosos estudios efectuados en este sentido han probado que, en ciertas condiciones particulares, esta sustitución de los óxidos por los carbonatos aumenta la velocidad de fusión.

En realidad, las ventajas que se pueden alcanzar con esta forma de proceder no aparecen de manera sistemática pues, por una parte, no se verifican más que para granulometrías bien determinadas y, por otra, estas ventajas están a menudo compensadas, en el plano industrial, por algunos inconvenientes como son la formación de polvos.

Más concretamente, se comprueba que para obtener, por ejemplo, un aumento de la velocidad de fusión del orden del 20 por ciento en una carga vidriera sin dolomía, es preciso reemplazar la caliza por cal viva de una granulometría relativamente fina, inferior al milímetro o incluso



de medio milímetro. Por otra parte, la utilización de dolomía cocida en lugar de la dolomía cruda en una carga que no contenga caliza no proporciona, en lo que a ella respecta, en las mismas condiciones, más que una ganancia del  
5 10 al 12 por ciento sobre la velocidad de fusión.

Por otra parte, se comprueba que esta modificación en los procedimientos convencionales de fusión del vidrio no disminuye sensiblemente la homogeneidad del vidrio. Al contrario, aparece un grave inconveniente del hecho de que,  
10 para obtener vidrio suficientemente afinado, es necesario eliminar las partículas muy finas, del orden de 0,1 milímetros y por debajo en la cal viva y la dolomía cocida. Así pues, la molienda necesaria para obtener la granulometría favorable a la fusión origina la formación de una gran  
15 cantidad de estas finas partículas perjudiciales, lo cual supone de hecho problemas de molido y tamizado difíciles de resolver, tanto desde el punto de vista técnico como desde el de la higiene debido al carácter agresivo de estos polvos.

20 En conclusión, se puede decir que la sustitución pura y simple, en los procedimientos convencionales de elaboración del vidrio, de la caliza y la dolomía por cal viva y dolomía cocida, no proporciona generalmente ventajas lo suficientemente importantes para compensar los inconvenientes, lo que explica que los óxidos libres de metales alcalino-térreos se utilicen poco como materias primas vidrieras.  
25

La Solicitante ha encontrado sin embargo un procedimiento de preparación de cargas de materias primas vitrificables que, no solamente permite sacar partido de las  
30 ventajas del empleo de óxidos alcalino-térreos en lugar de



los carbonatos correspondientes, sino que suprime también los inconvenientes que este empleo suponía hasta el presente y hace aparecer nuevas ventajas que luego se expondrán.

5 El procedimiento según la invención consiste en sustituir en la carga vitrificable, no sólo una parte al menos de los carbonatos alcalino-térreos por los óxidos correspondientes, sino también una parte de los carbonatos alcalinos por hidróxidos alcalinos.

10 Los trabajos de la Solicitante le han permitido en efecto comprobar que a condición de hacer, según el procedimiento de la invención, la sustitución de los carbonatos por los óxidos, no sólo en los elementos alcalino-térreos y el magnesio, sino también en los elementos alcalinos, se obtienen en el curso de la fusión del vidrio ventajas  
15 inesperadas al mismo tiempo que la desaparición de los diversos inconvenientes recordados antes son motivo de la utilización de cal libre o de magnesia calcinada en las cargas vitrificables.

20 Para poner mejor en evidencia las ventajas sorprendentes que proporciona la invención, la Solicitante ha realizado en primer lugar cargas de materias primas vitrificables de composiciones diversas que contienen caliza y/o dolomía y calculadas para fabricar vidrios de dos composiciones tipo, a saber:

	<u>Tipo I</u>	<u>Tipo II</u>
25 SiO <sub>2</sub>	70,77 %	72,5 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10 %	1,2 %
Na <sub>2</sub> O	13,75 %	14,1 %
Ca O	11,0 %	7,2 %
30 Mg O	3,04 %	4,8 %
Óxidos diversos	0,34 %	0,2 %



Para cada uno de los tipos I y II las cargas estudiadas diferían unas de otras en la proporción de  $\text{Na}_2\text{O}$  introducida bajo forma de  $\text{NaOH}$ , introduciéndose el resto bajo forma de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

5                    Para el tipo I, el  $\text{CaO}$  y el  $\text{MgO}$  se introducen en forma de caliza y de dolomía cruda mientras que para el tipo II el  $\text{CaO}$  y el  $\text{MgO}$  son introducidos únicamente por la dolomía cruda.

10                    La granulometría, de la caliza y de la dolomía utilizadas era de 0 a 1 milímetro.

15                    Cabe apuntar que la sustitución progresiva, en tales cargas de vidrio, del carbonato de sosa y del sulfato de sosa por sosa cáustica es fácil en tanto que el porcentaje de sustitución no sobrepase del 15 al 18 por ciento de  $\text{Na}_2\text{O}$ ; bastante difícil del 15 al 25 por ciento y casi imposible por encima del 25 por ciento. Más allá de esta proporción, la sosa cáustica debe ser de una concentración superior al 50 por ciento para no dar una mezcla demasiado líquida, lo que obliga a calentar; pero da entonces lugar a fraguados en masa rápidos, que constituyen un grave inconveniente en la práctica industrial. Sin embargo se pueden establecer las curvas que dan, para cada uno de estos tipos de vidrio I y II, el aumento comprobado que resulta sobre la velocidad de fusión, en función del porcentaje de sustitución en la carga del carbonato y del sulfato de sosa por sosa cáustica. Para determinar la velocidad de fusión se ha utilizado el método que se describió en el VII Congreso International del Vidrio, de Bruselas, en 1965:

25                    Estos resultados están representados por las curvas I y II de la figura 1 en la que se han expresado en

30



ordenadas el porcentaje de aumento de la velocidad de fusión y en abcisas la proporción de carbonato o de sulfato de sosa reemplazados por la sosa.

5 Si se toma ahora en consideración el aumento de la velocidad de fusión que puede lograrse razonablemente (como consecuencia de otros ensayos) de la sustitución total, en estas cargas vidrieras, tipos I y II, de la caliza y de la dolomía por cal viva y dolomía cocida de la granulometría antes mencionada, introduciéndose por el contrario la totalidad del  $\text{Na}_2\text{O}$  bajo forma de carbonato de sosa, y/o de sulfato de sosa, se comprueba una ganancia en la velocidad de fusión del orden de 12 por ciento apróximadamente.

15 Resulta así que la sustitución simultánea de la totalidad de los carbonatos alcalino-térreos por los óxidos correspondientes por una parte, y del carbonato de sosa (o del sulfato de sosa) por sosa cáustica en una proporción cada vez más grande por otra, debería conducir a una ganancia en la velocidad de fusión representada por las curvas  $\text{I}_a$  y  $\text{II}_a$ , que no son otras que las curvas I y II, desplazadas un valor de +12 por ciento apróximadamente a lo largo del eje de ordenadas.

20 Ahora bien la Solicitante ha comprobado con sorpresa que realizando efectivamente esta sustitución (total de los carbonatos alcalino-térreos por los óxidos correspondientes) y la sustitución, en proporciones crecientes de 0 a 100 por ciento, del carbonato y del sulfato de sosa por sosa cáustica, no se obtienen curvas próximas a las curvas teóricas  $\text{I}_a$  y  $\text{II}_a$ , sino curvas  $\text{I}_b$  y  $\text{II}_b$  que se encuentran situadas constantemente por encima de las curvas  $\text{I}_a$  y  $\text{II}_a$  en el diagrama y que, por lo demás, tienen un aspecto



diferente (aproximadamente lineal) y que por tanto se separan de ellas tanto más cuanto mayor es la proporción de sales de sodio que se han reemplazado por sosa cáustica.

5 Se ve, en particular, que se puede, reemplazando  
más del 30 por ciento de carbonato de sosa por sosa cáustica,  
obtener un aumento cada vez más marcado de la velocidad de  
fusión, llegando hasta un aumento del orden de 45 a 50 por  
ciento, mientras que sin la utilización de la invención,  
es decir con caliza y dolomía cruda, el efecto sobre la  
10 velocidad de fusión del empleo de la sosa cáustica crece  
rápidamente para un porcentaje de sustitución que va de  
0 al 30 por ciento, pero se estabiliza después sea cual  
sea la importancia de la sustitución de las sales de sodio  
por sosa cáustica, para no sobrepasar nunca, en las mejores  
15 condiciones, un aumento de 12 a 15 por ciento aproximada-  
mente de la velocidad de fusión.

El procedimiento según la invención presenta todavía otras ventajas importantes: la velocidad de afinado crece, también, regular y constantemente con el porcentaje  
20 de sustitución de las sales de sodio por la sosa cáustica,  
mientras que, en el caso de la utilización de la sosa cáustica en presencia de caliza y de dolomía cruda, este aumento de  
la velocidad de afinado no se observa ya más allá de un porcentaje de sustitución tan pequeño como del 25 por ciento  
25 aproximadamente; esto permite, por la disminución simultánea  
de la duración de la fusión y de la del afinado, reducir  
en proporción las dimensiones del horno para una misma producción, o aumentar la producción con un mismo horno.

30 Se comprueba además que las más finas partículas  
de óxidos alcalino-térreos, que perjudicaban el afinado en



el caso en que no se utilizaba sosa cáustica, resultan inofensivas cuando se reemplazan parcial o totalmente las sales de sodio por sosa cáustica, lo que evita el tener que realizar una selección costosa de la granulometría de las partículas de cal o de magnesia a utilizar.

Además, la introducción de sosa cáustica en las cargas preparadas conforme a la invención suprime, seguramente, cualquier desprendimiento de polvos y especialmente de finas partículas nocivas de cal y de dolomía calcinada que constituirían un grave inconveniente en los procedimientos en que se empleaban estos óxidos sin sosa cáustica.

La Solicitante ha comprobado igualmente, y esto constituye una ventaja muy importante del procedimiento de la invención, que las cargas preparadas por incorporación de cal y/o de dolomía calcinada, en presencia de sosa cáustica, endurecen mucho menos de prisa que las cargas preparadas con sosa cáustica, caliza y dolomía.

Así es que con la composición del tipo I mencionada anteriormente a propósito de las curvas de la figura 1 en la que la totalidad del  $\text{Na}_2\text{O}$  es aportada por la lejía de sosa al 70 por ciento a 80 grados centígrados, se obtiene la curva de endurecimiento (a) de la figura 2. En este diagrama se ha expresado en abcisas la duración en minutos T de almacenamiento después de la mezcla, y en ordenadas la dureza, expresada por el peso F en kilogramos necesario para hundir 80 milímetros en la masa un cono de revolución que tiene un diámetro de base de 30 milímetros y una altura de 120 milímetros. La temperatura de almacenamiento era de 55 grados centígrados.

Por el contrario, si en la misma carga se



reemplazan la caliza y la dolomía por los óxidos alcalino-térreos correspondientes, se obtiene la curva (b) de la figura 2. Se ve, comparando las curvas (a) y (b), que la carga que contiene los carbonatos alcalino-térreos endurece sumamente de prisa y no puede utilizarse en las instalaciones vidrieras convencionales, mientras que la carga que contiene la cal viva y/o la dolomía cocida sigue siendo plástica durante varias horas y se presta por consiguiente a su introducción en los hornos de fusión del vidrio.

10 Resulta así que se eliminan los riesgos de fraguado en masa de la carga pulverulenta que puede entonces almacenarse en caso de necesidad. Por otra parte, resulta posible utilizar lejías de sosa cáustica más concentradas y sustituir, por sosa cáustica, mucho más del 30 por ciento de las sales de sosa. En general, la sustitución puede llegar al 100 por ciento, lo que permite aprovechar al máximo las ventajas de la invención en lo que se refiere a las velocidades de fusión y de afinado.

20 La Solicitante ha comprobado así que es perfectamente posible introducir en la carga una lejía muy concentrada y caliente, tal como una lejía al 70 por ciento en peso por ejemplo, mantenida en fusión, es decir por lo menos a 80 grados centígrados. Se puede pulverizar esta lejía a 80 grados centígrados sobre una carga que se encuentre a una temperatura próxima a la temperatura ambiente (20 a 50 grados centígrados), sin que haya fraguado en masa, ni se seque la materia pulverulenta después de volver a la temperatura ambiente. El carácter húmedo de tal carga es tanto más sorprendente cuanto que la sosa al 70 por ciento de concentración es sólida a la temperatura ordinaria.

25

30



Se puede incluso utilizar como sosa cáustica, al menos parcialmente, sosa sólida al 100 por ciento, como por ejemplo sosa cáustica en lentes.

5 Si se desea, se puede igualmente granular la carga y desecar los gránulos que se vuelven entonces muy duros y pueden ser fácilmente almacenados y transportados sin riesgo de fraguado en masa.

10 Se dan a continuación algunos ejemplos de utilización de la invención. Los ejemplos que siguen se refieren a la obtención del vidrio que tenga una composición química del tipo I mencionada anteriormente, a saber:

	$\text{SiO}_2$	=	70,77	por ciento
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	=	1,10	por ciento
	$\text{CaO}$	=	11,0	por ciento
15	$\text{MgO}$	=	3,04	por ciento
	$\text{Na}_2\text{O}$	=	13,75	por ciento
	óxidos diversos	=	0,34	por ciento

Para todos los ejemplos, la carga estaba constituida por:

	arena	=	700	kilogramos
20	alumina	=	11	kilogramos
	dolomía cocida	=	72,5	kilogramos
	cal viva	=	68	kilogramos

25 Así como por materias que aportan óxido de sodio conforme a lo que se dice más adelante a propósito de cada ejemplo.

EJEMPLO 1.-

30 En una mezcladora usual se introducen las materias primas: arena, alúmina, dolomía cocida, cal viva, en las proporciones especificadas antes, y se añaden 47 kilogramos de de sulfato de sosa, 164,5 kilogramos de carbonato de sosa,



53 kilogramos de lejía de sosa cáustica al 50 por ciento de concentración. Esto corresponde a una aportación del 15 por ciento de  $\text{Na}_2\text{O}$  total en forma de lejía de sosa cáustica.

5 La mezcla se efectúa a la temperatura ambiente, en la forma acostumbrada, sirviendo la lejía de sosa para humedecer la carga de igual forma que se tiene costumbre de hacerlo con agua.

10 Se obtiene una masa pulverulenta que se presta al enornamiento con los distribuidores usuales. Con relación al procedimiento convencional que consistiría en suministrar la totalidad del  $\text{Na}_2\text{O}$  en forma de carbonato de sosa, y los óxidos alcalino-térreos en forma de caliza y de dolomía, el procedimiento según el presente ejemplo  
15 proporciona una ganancia del 19 por ciento en la velocidad de fusión.

EJEMPLO 2.-

20 Se opera con las mismas materias primas y en las mismas proporciones que en el ejemplo 1, pero la materia pulverulenta húmeda que sale de la mezcladora es sometida a la granulación por introducción en un granulador giratorio con pulverización, en el granulador, de 125 kilogramos de agua. Se obtienen gránulos de un diámetro de 8 milímetros, que se secan por calentamiento a 100-110 grados centígrados  
25 antes de introducirlos en el horno. La ganancia observada en la velocidad de fusión, con relación al procedimiento convencional, es del 40 por ciento.

EJEMPLO 3.-

30 Se opera como en el ejemplo 1, pero utilizando 94,5 kilogramos de carbonato de sosa (en lugar de 164,5)



y 134 kilogramos de lejía de sosa cáustica al 70 por ciento de concentración. Esto corresponde a una aportación del 45 por ciento del  $\text{Na}_2\text{O}$  en forma de sosa cáustica.

La mezcla se efectúa en una mezcladora usual en la que a las materias pulverulentas que se encuentran a la temperatura ambiente se adiciona lejía de sosa cáustica a 80 grados centígrados. Se obtiene una carga pulverulenta húmeda análoga a la del ejemplo 1 y susceptible de ser enfonada directamente mediante los distribuidores usuales.

La ganancia observada en la velocidad de fusión, con relación al procedimiento convencional, es del 30 por ciento.

EJEMPLO 4.-

Se utilizan las mismas proporciones de materias primas que en el ejemplo 3, pero la lejía de sosa cáustica, que representa todavía el 45 por ciento del  $\text{Na}_2\text{O}$  total, es de una concentración del 41,5 por ciento, de forma que se le añade 256 kilogramos en lugar de los 134 del ejemplo 3. La mezcla se efectúa a la temperatura ambiente en una mezcladora usual. La pasta así obtenida se introduce, para su granulación, en una hilera que deja salir mechas de 1 centímetro de diámetro que se cortan en trozos de 2 centímetros de longitud aproximadamente. Los gránulos así preparados se secan a 100-110 grados centígrados antes del almacenamiento o del enfonamiento. La ganancia observada en la velocidad de fusión es del 55 por ciento.

EJEMPLO 5.-

En este ejemplo no se utiliza carbonato de sosa. Este se reemplaza por sosa cáustica en lejía al 70 por ciento de concentración a razón de 216 kilogramos, que corresponden a la introducción de 85 por ciento del



Na<sub>2</sub>O en forma de sosa cáustica, siendo suministrado el 15 por ciento restante por los 47 kilogramos de sulfato de sosa.

5 La mezcla se efectúa en una mezcladora usual, como se indicó en el ejemplo 3, es decir con las materias primas pulverulentas a la temperatura ambiente, que le añade lejía de sosa a 80 grados centígrados.

10 Se obtiene una masa ligeramente más pastosa que en el ejemplo 3, que puede sin embargo enforrnarse tal cual. La ganancia observada en la velocidad de fusión es del 42 por ciento.

EJEMPLO 6.-

15 Se opera con las mismas materias primas y en las mismas proporciones que en el ejemplo 5, pero la mezcla pastosa obtenida en la mezcladora se introduce en un granu- lador giratorio en el que se añaden 85 kilogramos de agua. Se obtienen gránulos esféricos de un diámetro de 12 milí- metros que se secan a 100-110 grados centígrados antes del enforrnamiento. La ganancia observada en la velocidad de 20 fusión con relación al procedimiento convencional, es del 70 por ciento.

EJEMPLO 7.-

25 Se opera como en el ejemplo 6 pero utilizando 300 kilogramos de lejía de sosa cáustica al 50 por ciento de concentración en lugar de 216 kilogramos al 70 por ciento de concentración. La granulaci6n se efectúa por otra parte, sin adici6n de agua, en una hilera que deja salir mechas de un diámetro de 8 milímetros que se cortan en trozos de una longitud de 15 milímetros. La ganancia observada en la 30 velocidad de fusión es de 70 por ciento con relación al



procedimiento convencional.

EJEMPLO 8.-

5 En este ejemplo, del mismo modo que en los que  
siguen, no se introduce ni sulfato de sosa, ni carbonato de  
sosa. El  $\text{Na}_2\text{O}$  se introduce totalmente en forma de lejía de  
sosa cáustica a 70 por ciento de concentración, con lo que  
se necesitan 254 kilogramos de dicha lejía. La mezcla se  
efectúa en una mezcladora en la cual se introducen las ma-  
terias pulverulentas a temperatura ambiente y la lejía de  
10 sosa cáustica a 80 grados centígrados. Se obtiene una masa  
pastosa que puede introducirse directamente en el horno de  
fusión del vidrio. La ganancia observada sobre la velocidad  
de fusión es de 45 por ciento.

EJEMPLO 9.-

15 Se opera como en el ejemplo 8, pero la masa pas-  
tosa que sale de la mezcladora es granulada en un granulador  
giratorio por adición de 74 kilogramos de agua. Se obtienen  
gránulos esféricos de 10 milímetros de diámetro que se secan  
a 100-110 grados centígrados antes del almacenamiento o del  
20 enforamiento. La ganancia observada en la velocidad de  
fusión es de 80 por ciento.

EJEMPLO 10.-

25 Se opera como en los dos ejemplos precedentes,  
introduciéndose la totalidad del  $\text{Na}_2\text{O}$  en forma de sosa cáus-  
tica, pero, en lugar de utilizar lejía de sosa al 70 por  
ciento, se utilizan 178 kilogramos de sosa cáustica sólida  
en lentejuelas al 100 por ciento de concentración, con  
adición de 22 kilogramos de agua. La mezcla se realiza en  
un mezclador usual a la temperatura ambiente. Se obtiene  
30 una carga pulverulenta que se presta al enforamiento por



los dispositivos distribuidores usuales. La ganancia obtenida sobre la velocidad de fusión es de 45 por ciento.

EJEMPLO 11.-

5 Se opera como en el ejemplo 10, pero utilizando 156 kilogramos de sosa cáustica sólida en lentejuelas al 100 por ciento de concentración y 44 kilogramos de sosa en lejía al 50 por ciento de concentración. Se obtiene en la mezcladora una carga pulverulenta que puede ser enfor-

10 nada directamente y que proporciona una ganancia de 45 por ciento en la velocidad de fusión.

N O T A

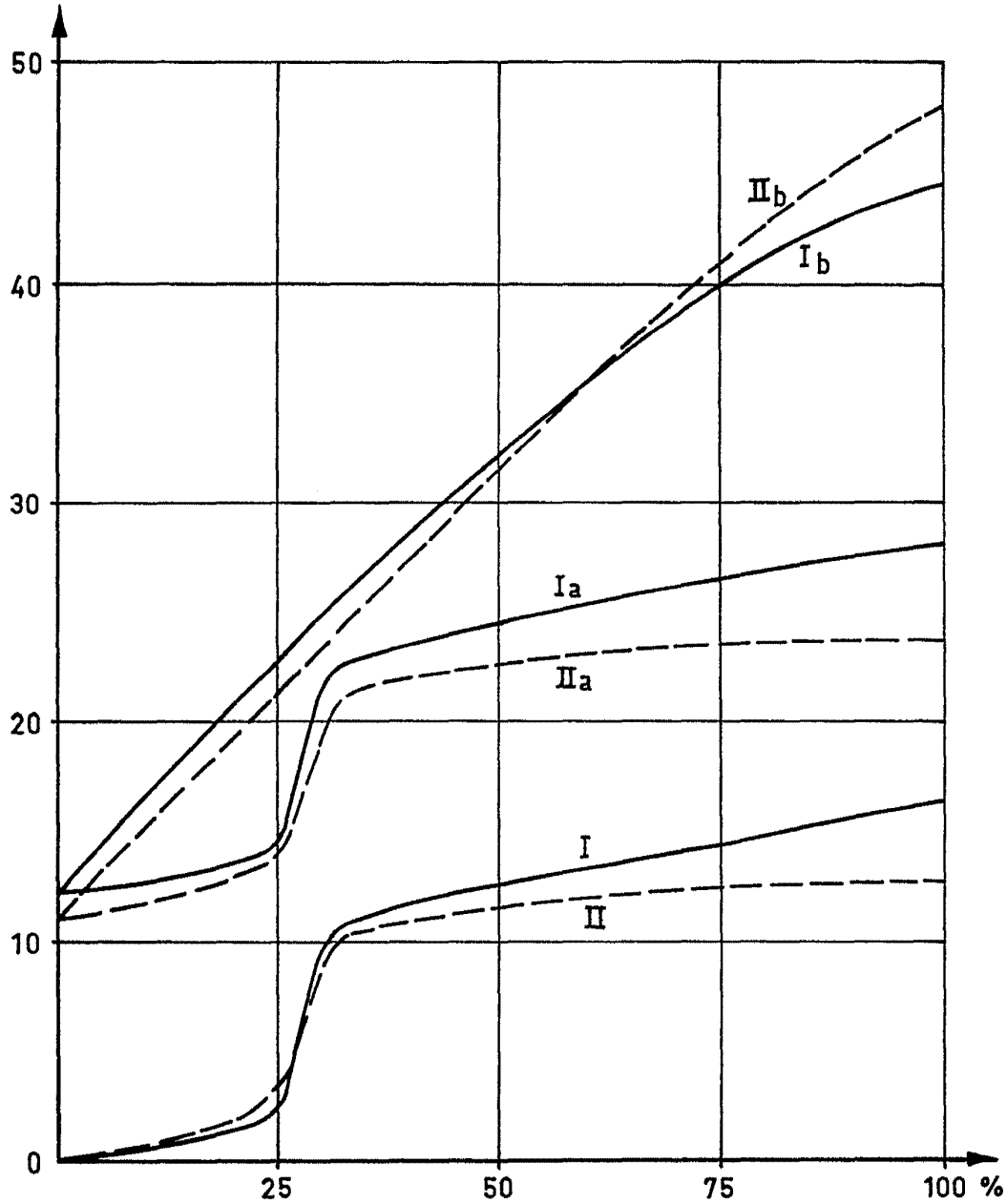
En resumen, esta patente de invención se contrae a las siguientes reivindicaciones:

- 15 1a.- "Perfeccionamientos en un procedimiento de fabricación del vidrio", caracterizados porque una parte al menos de los compuestos que proporcionan los óxidos de metales alcalinos está constituida por hidróxidos de estos metales y porque una parte al menos de los compuestos que aportan los óxidos alcalino-térreos la constituyen
- 20 óxidos de estos metales.
- 25 2a.- "Perfeccionamientos en un procedimiento de fabricación del vidrio", según reivindicación 1a, caracterizados por las particularidades siguientes tomadas aisladamente o en diversas combinaciones; la carga contiene dolomía cruda y cal viva; caliza y dolomía cocida; dolomía cocida y cal viva; los hidróxidos de metales alcalinos son aportados al menos parcialmente en forma de lejía acuosa; se utiliza como hidróxido de metal alcalino sosa cáustica en una cantidad que representa al menos
- 30 el 25 por ciento del óxido de sodio que entra en la



362.819

Fig.1.



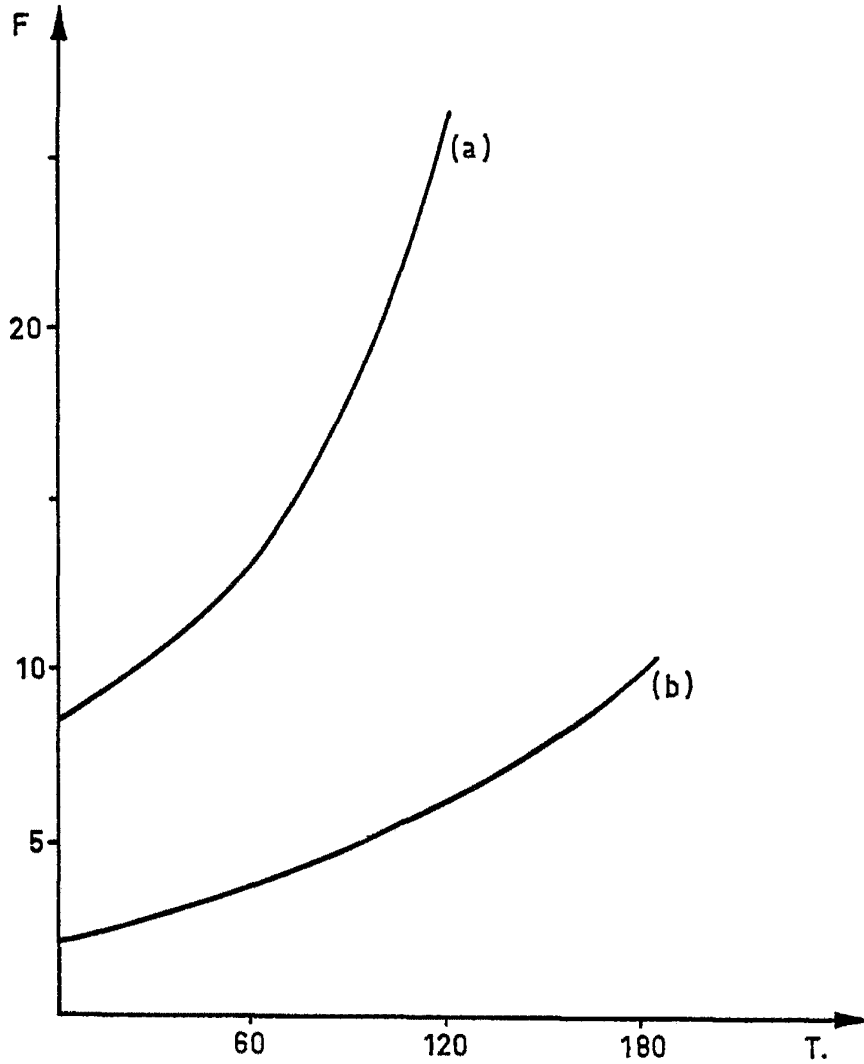
22 FNE. 1969

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN.

Escala variable

362.819

Fig.2.



22 ENE 1969

COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN

Escala variable