



417234 P.- 54.828

Case No.: 5369
File No.: F-5369-G1
Division: Glass
Div.

Int. Cl.²: C03C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de PPG INDUSTRIES, INC.

entidad norteamericana

con domicilio en One Gateway Center, Pittsburgh, Pensil-
vania 15222, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO MEJORADO DE FUNDIR INGREDIENTES DE
CARGA PARA VIDRIO Y FORMAR VIDRIO PLANO"
(Clase Internacional C03c)

19.7.73



Antecedentes de la invención

Campo de la invención: La invención se refiere al campo de la fabricación de vidrio plano. La invención se refiere a un método perfeccionado para la fabricación de vidrio laminado, fabricado particularmente por el procedimiento Pittsburgh, y para la fabricación de vidrio solidificado en baño metálico por el procedimiento Float. Más particularmente, la invención se refiere al uso de una nueva composición de vidrio en los procedimientos Pittsburgh y Float, que da como resultado superiores rendimientos de un vidrio de calidad fabricado a velocidades de formación más rápidas.

El procedimiento Pittsburgh para fabricar vidrio laminado es muy conocido en la técnica. El proceso implica básicamente estirar verticalmente una lámina de vidrio plana continua, a partir de un baño abierto de vidrio, sobre una barra de estirado de arcilla sumergida. A medida que el vidrio pasa hacia arriba entre unos rodillos, es recocido, y al final del estirado se corta al tamaño final. El vidrio laminado se usa principalmente como cristal para ventanas. La composición para el vidrio laminado hecho por el procedimiento Pittsburgh ha permanecido esencialmente inalterada durante 25 años, y es esencialmente como sigue:

5.7.73.



	<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>
	SiO ₂	73,09
	Na ₂ O	13,31
	CaO	8,19
5	MgO	3,65
	Al ₂ O ₃	1,22
	Fe ₂ O ₃	0,12
	K ₂ O	0,24
	SO ₃	0,22

10 Un vidrio que tiene la composición anterior se conoce como vidrio PENNVERNON ^(R).

15 Los expertos en la técnica han creído que esta composición particular daba el vidrio laminado de mejor calidad, juntamente con las mejores condiciones de fabricación, en el procedimiento Pittsburgh. Aunque el vidrio laminado fabricado por el procedimiento Pittsburgh, conocido corrientemente con la marca registrada "vidrio PENNVERNON", ha sido reconocido por su excelente calidad, en la práctica de esta invención se ha comprobado que, 20 alterando la composición, puede fabricarse un vidrio laminado de calidad comparable, o en ciertos casos de mejor calidad, a velocidades de producción significativamente mayores.

25 El procedimiento Float para fabricar vidrio plano es también muy conocido en la técnica, y se 5.7.73.



describe en la Patente de los EE.UU. No 3.083.551. En bre-
ves palabras, el procedimiento implica formar continua-
mente el vidrio plano en un baño de estaño fundido. Como
el vidrio no es tocado por rodillos formadores, tiene un
5 bruñido de horno brillante y una excelente claridad ópti-
ca, haciendo al vidrio útil para luces de vehículos de
motor y grandes aplicaciones en arquitectura, en las que
se requiere una alta calidad óptica. La fabricación de
vidrio plano por el procedimiento Float se transformó
10 en una realidad comercial en la década de los años 60,
teniendo aproximadamente la siguiente composición del
vidrio:

	<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>
	SiO ₂	73,22
15	Na ₂ O	12,74
	K ₂ O	0,57
	CaO	8,41
	MgO	3,87
	Al ₂ O ₃	1,03
20	SO ₃	0,18
	Fe ₂ O ₃	0,10

La formación por el procedimiento Float
es un proceso muy complicado en el que las propiedades
del vidrio tienen que ser compatibles con el proceso,
25 pues de lo contrario podrían perjudicarse notablemente
5.7.73.



la calidad y la velocidad de producción del vidrio. Por lo tanto, una vez se ha desarrollado una composición que da un vidrio de buena calidad a velocidades de producción aceptables, la composición ya no se modifica para nada. Esto explica parcialmente por qué la composición anterior ha permanecido esencialmente inalterada hasta hoy día.

Técnica anterior más pertinente

En la técnica anterior se han descrito composiciones de vidrio que son similares a las propuestas en esta invención. No obstante, estas composiciones de vidrio de la técnica anterior no han sido recomendadas para uso ni en el procedimiento Pittsburgh ni en el Float, y difieren en el tipo y/o en la proporción de componentes de la composición.

En un trabajo titulado "Suitable Glass Compositions for Different Methods of Mechanical Manipulation: Window Glass" (Composiciones de vidrio adecuadas para diferentes métodos de manipulación mecánica: Vidrio para ventanas), de H. Cole, reimpresso en el Journal of the Society of Glass Technology, 37, 256-267 (1953), se indican las composiciones siguientes para uso en la fabricación de vidrio laminado por el procedimiento Fourcault:

25
5.7.73.

En la página 261:



<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>		
SiO ₂	73,8	73,2	73,35
CaO + MgO	11,1	10,55	11,05
Na ₂ O	15,1	16,25	15,65

5 En la página 262:

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>	
SiO ₂	74,0	72
CaO + MgO	10,5	13
Na ₂ O	15,5	15

10 En la página 266:

<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>
SiO ₂	72,0 - 72,5
CaO	8,2 - 9,0
MgO	4,0 - 3,2
R ₂ O ₃	0,5 - 1,0
Na ₂ O	15,0 - 16,0

15

Ha de advertirse que las composiciones de vidrio descritas anteriormente en el trabajo de Cole se recomiendan para uso en el procedimiento Fourcault, y no para uso en los procedimientos Pittsburgh o Float. En el mismo artículo, las composiciones de vidrio que se recomiendan para uso en el procedimiento Pittsburgh tienen inferiores contenidos de óxido de sodio y contenidos mucho más altos de CaO que las composiciones ilustradas en esta invención. En las páginas 265 y 266 del artículo de

25
5.7.73.



Cole se citan vidrios típicos para el procedimiento Pittsburgh.

5 En Glass Engineering Handbook, de E. B. Shand, 2ª edición. McGraw-Hill (1958), se indican las composiciones siguientes.

En la página 4, Tabla 1-1, composiciones de vidrio Nº 3 y Nº 6, respectivamente:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>	
		<u>Nº 3</u>	<u>Nº 6</u>
10	SiO ₂	71 - 73	73,6
	Na ₂ O	12 - 15	16
	K ₂ O	-	0,6
	CaO	8 - 10	5,2
	MgO	1,5 - 3,5	3,6
15	Al ₂ O ₃	0,5 - 1,5	1

El vidrio nº 3 es una composición para fabricación de vidrio para ventanas, y el vidrio nº 6 es una composición para bulbos de lámparas eléctricas.

20 Además de la técnica anterior publicada anteriormente, los autores de la invención conocen las siguientes composiciones de vidrio laminado que se usan comercialmente en el procedimiento Fourcault en los Estados Unidos:

5.7.73.



	<u>Ingrediente</u>	<u>Tanto por ciento en peso</u>	
	SiO ₂	71,82	72,43
	Al ₂ O ₃	1,77	1,01
	Fe ₂ O ₃	0,52	0,65
5	TiO ₂	-	-
	CaO	6,93	8,38
	MgO	4,01	2,38
	Na ₂ O	14,77	15,10
	K ₂ O	0,35	0,14
10	SO ₃	0,30	0,44

Resumen de la invención

Según esta invención, se proporciona un método perfeccionado para fabricar vidrio plano por medio de un procedimiento de estirado de lámina o un procedimiento de solidificación en baño metálico, a velocidades de producción y rendimientos superiores a normalmente asociados a estos procedimientos, perfeccionamientos en los que el vidrio que es fabricado tiene la composición siguiente:

5.7.73.



	<u>Componente</u>	<u>Tanto por ciento en peso referido a óxido</u>
	SiO ₂	70 - 73,3
	Na ₂ O	15,5 - 19,0
	CaO	5,5 - 7,7
5	MgO	3,5 - 4,9
	Al ₂ O ₃	0,1 - 1,5
	Fe ₂ O ₃	0,03 - 0,7
	K ₂ O	0 - 0,5
	SO ₃	0,2 - 0,5

10 en la que

(a) los tantos por ciento de SiO₂, Na₂O, CaO, MgO, Al₂O₃ y Fe₂O₃ ascienden a por lo menos el 98 por ciento en peso de la composición total,

15 (b) la relación en peso CaO/MgO se controla de modo que esté en el margen de 1,3 a 1,9, y la relación en peso Na₂O/CaO se controla de modo que esté en el margen de 2,0 a 3,2.

La invención proporciona también un artículo de vidrio plano que tiene la composición siguiente:

5.7.73.



	<u>Componente</u>	<u>Tanto por ciento en peso referido a óxido</u>
	SiO ₂	70 - 73,3
	Na ₂ O	15,5 - 19,0
	CaO	5,5 - 7,7
5	MgO	3,5 - 4,9
	Al ₂ O ₃	0,1 - 1,5
	Fe ₂ O ₃	0,03 - 0,7
	K ₂ O	0 - 0,5
	SO ₃	0,2 - 0,5

10 en la que

(a) los tantos por ciento de SiO₂, Na₂O, CaO, MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ y SO₃ ascienden a por lo menos el 98 por ciento en peso de la composición total, y

15 (b) la relación en peso CaO/MgO está en el margen de 1,3 a 1,9, y la relación en peso de Na₂O/CaO está en el margen de 2,0 a 3,2.

20 El vidrio requiere una adición reducida al baño de torta de sal (sulfato de sodio), es decir, menos de 25 kilogramos de torta de sal por cada 1000 kilogramos de arena. Además, al menos aproximadamente 60, y preferiblemente al menos aproximadamente 80 por ciento del SO₃ añadido al vidrio en forma de torta de sal (sulfato de sodio), y opcionalmente desperdicios de vidrio, es retenido en el vidrio.

5.7.73.



Breve descripción del dibujo

5 En las FIGS. 1 a 6 se muestra la mayor propensión que los vidrios de esta invención muestran para el templado químico en comparación con los vidrios laminados comerciales.

La FIG. 7 es un gráfico del logaritmo de la viscosidad en función de la temperatura, para un vidrio de la invención y para vidrio solidificado en baño metálico comercial convencional.

10 Descripción detallada

Las composiciones de vidrios y los artículos de vidrio plano resultantes de las mismas pueden producirse a partir de materiales convencionales de fabricación de vidrio, adecuadamente formulados y perfectamente mezclados para producir, cuando reaccionan, vidrios de la composición deseada. Los materiales de carga adecuados incluyen arena para vidrio, sosa (carbonato de sodio), sosa cáustica (hidróxido de sodio), caliza (carbonato de calcio), dolomita (carbonato de calcio y carbonato de magnesio), hidrato de aluminio, feldespato (silicato de sodio, potasio y aluminio), aplita (granito de grano fino y color claro que consta casi enteramente de cuarzo y feldespato), nefelina sienita (mezcla de varios silicatos de sodio y aluminio y silicatos de potasio y aluminio diferentes), pigmento rojo (óxido de

5.7.73.



hierro), torta de sal (sulfato sódico) carbono y desperdicios de vidrio (vidrio triturado).

Los ingredientes de la carga, bien mezclados, son introducidos en continuo en un horno de cuba para ser fundidos y refinados. Los ingredientes de la carga pueden ser introducidos en el horno en forma de carga suelta, o, alternativamente, pueden ser nodulizados primero en un nodulizador de disco giratorio inclinado o similar, usando sosa cáustica en calidad de agente aglutinante, y como sustitución total o parcial de la sosa (carbonato sódico). Los hornos de cuba para los procedimientos Pittsburgh y Float son similares a la mayoría de los hornos de fabricación de vidrio porque son de calentamiento por gas del tipo regenerador muy conocido en la técnica. En el procedimiento Pittsburgh, el vidrio es estirado verticalmente hacia arriba entre rodillos desde la superficie del compartimiento u horno de estirado, que está situada en el extremo de trabajo de la cuba. A varios centímetros por debajo de la superficie del vidrio en el horno de extracción hay una barra de estirado de arcilla de forma de plancha horizontal, con una nervadura longitudinal sobre la cara superior. La lámina de vidrio es estirada desde una superficie de vidrio inmediatamente sobre la nervadura de la barra de estirado. La barra de estirado sumergida sirve para regular la temperatura

25
5.7.73.



del vidrio en el horno de estirado, para controlar el flujo de convección del vidrio y ayudar a definir la línea de generación de la lámina. Puede encontrarse una descripción más detallada en Glass Manual (Manual del Vidrio),
5 Pittsburgh Plate Glass Company, publicado en 1946.

El procedimiento Float para la formación de vidrio plano consiste en hacer flotar una cinta o lámina sobre la superficie de un baño de metal fundido, usualmente estaño. El procedimiento Float es tan conocido en la técnica como el procedimiento Pittsburgh y no es necesaria aquí una descripción extensa. El procedimiento Float se describe con detalle en la Patente de los EE.UU. Nº 3.083.551, concedida a Pilkington.
10

Una vez que el vidrio está adecuadamente fundido, refinado y conformado como se ha descrito anteriormente de modo general, ha de tener la composición siguiente, determinada por análisis químico en húmedo y espectrofotométrico normalizado:
15

5.7.73.



Componente	Tanto por ciento en peso	
	margen preferido	margen más preferido
SiO ₂	70 - 73,3	71 - 73,3
Na ₂ O	15,5 - 19,0	15,5 - 16,5
5 CaO	5,7 - 7,7	5,5 - 7,5
MgO	3,5 - 4,9	3,5 - 4,5
Al ₂ O ₃	0,1 - 1,5	0,7 - 1,5
Fe ₂ O ₃	0,03 - 0,7	0,05 - 0,6
K ₂ O	0 - 0,5	0 - 0,5
10 SO ₃	0,2 - 0,5	0,2 - 0,5

Con respecto a los componentes individuales, el SiO₂ es el formador del vidrio, y es necesario para obtener estabilidad a alta temperatura y resistencia química en el vidrio. Las concentraciones inferiores a las proporciones recomendadas hacen disminuir la resistencia, y las concentraciones superiores requieren temperaturas de fusión más elevadas y velocidades de fusión menores, y dan como resultado una menor capacidad del vidrio para retener SO₃.

El óxido de sodio reduce las temperaturas de fusión y da un sistema más soluble para la sílice. Cuanto más alto es el contenido de óxido de sodio, en combinación con contenidos reducidos de SiO₂ y CaO, más altas son las retenciones de SO₃. Sin embargo, las concentraciones de Na₂O superiores a las proporciones recomen-

25
5.7.73.



dadas hacen disminuir la duración y aumentan de modo pro
hibitivo el coste de la carga. Las concentraciones infe-
riores a las proporciones recomendadas dan como resulta-
do una menor capacidad del vidrio para retener SO_3 , y
5 también dan como resultado menores velocidades de fusión
y menores márgenes de trabajo.

El CaO y el MgO se emplean como fundentes
para disminuir la temperatura de fusión. Además, estos
constituyentes, cuando se usan en las proporciones reco-
mendadas, dan un margen amplio de trabajo y bajas tempe-
10 raturas de la fase líquida. Además, el CaO da un vidrio
químicamente más resistente, y cuando se usa en concen-
traciones menores que las recomendadas, la duración o re
sistencia puede ser afectada de modo importante. Las con
centraciones de CaO superiores a la proporción recomenda
da disminuyen el margen de trabajo. Con respecto al con-
tenido de MgO , las concentraciones superiores a las reco-
mendadas pueden disminuir la velocidad de fusión, el mar
15 gen de trabajo, y aumentan el coste de modo prohibitivo.
De un modo algo anómalo, las proporciones de MgO inferiore
res a la proporción recomendada pueden disminuir también
la velocidad de fusión y el margen de trabajo. La naturale
za ambigua del MgO resalta la importancia de mantener
dentro de los límites prescritos las concentraciones de
20 los demás componentes principales, de modo que la concenen

25
5.7.73.



tración total sume cerca de 100 por ciento. Además de la concentración relativa de Na_2O , CaO y MgO , es importante que las relaciones en peso de Na_2/CaO y CaO/MgO sean controladas cuidadosamente. Según ello, la relación en peso de $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ ha de ser controlada en el margen de 2,0 a 3,2, y la relación en peso de CaO/MgO ha de estar controlada en el margen de 1,3 a 1,9. Las relaciones en peso $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ inferiores dan como resultado una pérdida de propensión al templado químico, y una menor capacidad del vidrio para retener SO_3 . Las relaciones más altas disminuyen la duración o resistencia del vidrio. Las relaciones en peso de CaO/MgO más elevadas que las recomendadas disminuyen la capacidad del vidrio para retener SO_3 , y también disminuyen el margen de trabajo del vidrio, mientras que las relaciones inferiores tienden a disminuir las velocidades de fusión y la resistencia química.

El Al_2O_3 está presente para regular la viscosidad del vidrio, aumentar su duración o resistencia y evitar la desvitrificación del vidrio. Las concentraciones inferiores a las recomendadas hacen disminuir la duración o resistencia, mientras que las concentraciones superiores hacen disminuir la velocidad de fusión.

El contenido de Fe_2O_3 en el vidrio puede deberse a la adición voluntaria de óxido férrico, o pue-



de deberse a una impureza de hierro en los materiales de caliza y dolomita. Sea cual sea la fuente, su presencia es importante para la aceptación comercial del vidrio. El hierro da al vidrio un ligero tono azul verdoso que ha llegado a asociarse al vidrio plano comercial, y que se espera en el mismo. Así pues, su concentración, aun cuando esté presente como impureza, ha de controlarse dentro de los límites prescritos. Las concentraciones superiores hacen disminuir la transmisión de luz hasta un grado inadmisibile. Las concentraciones de Fe_2O_3 inferiores a las recomendadas no dan al vidrio el tono deseado, e indirectamente aumentarían mucho el coste de la carga al requerir materiales refinados de dolomita y caliza.

El K_2O está presente como ingrediente opcional, estando presente esencialmente como impureza de la aplita. No obstante, el K_2O es un buen fundente y probablemente disminuye un poco la temperatura de fusión cuando está presente en el margen especificado. Las concentraciones superiores a las expuestas en el margen anterior pueden perjudicar a las propiedades útiles.

El contenido de SO_3 procede principalmente de la adición de torta de sal (SO_4Na_2) que es un agente antiespumante y de afinado. En la fusión y formación continua de vidrio en un horno comercial, la sílice es

25
5.7.73.



el más ligero de los ingredientes de la carga y el de fusión más lenta. La sílice tiende a migrar a la parte superior de la masa fundida y formar una espuma. Es importante que esta espuma de sílice sea solubilizada por la masa fundida tan rápidamente como sea posible, para evitar heterogeneidades en el vidrio plano resultante. Con este fin se añade sulfato de sodio a la carga de vidrio. Al parecer, la torta de sal (sulfato de sodio) ayuda a dispensar la espuma de sílice en la masa fundida, en la que puede ser solubilizado fácilmente. De modo un poco sorprendente, con las composiciones de vidrio de esta invención se necesita menos torta de sal (sulfato de sodio), en general aproximadamente 50 por ciento menos, para conseguir un afinado y antiespumado adecuados, que la que se necesita con las composiciones comerciales, tanto de vidrio laminado como de vidrio solidificado en baño metálico. En general, todo cuanto se requiere para una fusión y afinado adecuados es una adición de torta de sal (sulfato de sodio) de menos de 25 kilogramos de torta de sal (sulfato de sodio) por 1000 kilogramos de arena. Comparativamente, para una carga de vidrio usada para fabricar vidrio PENNVERNON o vidrio solidificado en baño metálico convencional, se requiere una adición de torta de sal (sulfato de sodio) de 35 kilogramos de sulfato de sodio por 1000 kilogramos de arena, para conse-

5
10
15
20
25
5.7.73.



5 guir una fusión y un afinado adecuados. Además, las composiciones de vidrio de esta invención retienen al menos aproximadamente 60, y preferiblemente más de 80 por ciento del SO_3 que se añade a la carga de vidrio en forma de
10 torta de sal (sulfato de sodio) o de desperdicios de vidrio en el vidrio plano, mientras que el vidrio laminado y el solidificado en baño metálico comercial conocidos corrientemente retienen aproximadamente un 40 por ciento. Estos factores son importantes porque hay numerosas des-
15 ventajas para usar torta de sal (sulfato de sodio). En primer lugar, la torta de sal (sulfato de sodio) se descompone, desprendiendo vapores corrosivos y tóxicos de SO_3 y SO_2 , que atacan a los materiales refractarios de la cuba. Asimismo, el SO_2 y el SO_3 pueden recombinarse
20 con el Na_2O , precipitando en el sistema termorrecuperador regenerativo del horno, taponándolo y corroyendo el ladrillo aplantillado. Además, pueden desprenderse a la atmósfera polvo de Na_2SO_4 en partículas, y el SO_2 , causando un peligro de contaminación del aire. Finalmente,
25 el sulfato de sodio es caro, y si se usa menos y el contenido de sodio se completa con carbonato de sodio más barato se consigue una ventaja económica.

Los colorantes de vidrio convencionales, tales como el selenio, cobalto y níquel, pueden estar presentes opcionalmente en los vidrios en combinación

25
5.7.73.



con hierro, en relaciones tales como se indican en la nueva publicación de la Patente de los EE.UU. Nº 25.312, de Duncan y otros, y en la Patente de los EE.UU. Nº 3.296.004, de Duncan.

5

EJEMPLOS

Ejemplo I

Descripción de la realización preferida

En un horno de cuba de tamaño comercial, capaz de contener 700 o más toneladas de vidrio fundido y que se usa en conjunción con una máquina de estirado para la fabricación de vidrio laminado por el procedimiento Pittsburgh, se añadieron, en continuo, los siguientes ingredientes de carga bien mezclados:

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes en peso</u>
15	Arena de vidrio	1000
	Carbonato de sodio	367
	Caliza	22,3
	Dolomita	243,6
	Aplita	67,6
20	Oxido férrico	0,23
	Sulfato de sodio	20,0
	Carbono	0,70
	Desperdicios de vidrio (1)	1722,13

(1) Los desperdicios tenían la siguiente composición:

25
5.7.73.

72,68% de SiO_2 , 15,58% de Na_2O , 0,15% de K_2O ,



6,41% de CaO, 3,65% de MgO, 1,21% de Al₂O₃, 0,24% de SO₃, y 0,079% de Fe₂O₃.

La carga de vidrio fue fundida y afinada a una temperatura de aproximadamente 1538°C (zona de fusión) a aproximadamente 1370°C (zona de afinado). A medida que el vidrio fundía, pasaba del extremo de fusión de la cuba, a través de la zona de afinado, al extremo de trabajo, donde entraba en tres hornos de estirado. De cada horno de estirado se extraía continuamente hacia arriba una lámina de vidrio de 249 cm de ancho, entre rodillos y procedente de la superficie del vidrio, inmediatamente por encima de una barra de estirado sumergida, de acuerdo con la práctica comercial del procedimiento Pittsburgh. El vidrio fue estirado hacia arriba y verticalmente a través de una máquina de estirado, hasta aproximadamente 7,5 metros por encima del horno de estirado, tiempo durante el cual el vidrio fue recocido y después cortado al tamaño final. Por inspección y análisis, se determinó que la composición real del vidrio plano laminado producido era la siguiente, por medio de análisis químico en húmedo y por fluorescencia de rayos X:

5.7.73.



	<u>Componente</u>	<u>Tanto por ciento en peso, referido a óxido</u>
	SiO ₂	72,68
	Na ₂ O	15,58
5	K ₂ O	0,15
	CaO	6,41
	MgO	3,65
	Al ₂ O ₃	1,21
	SO ₃	0,24
10	Fe ₂ O ₃	0,079

La composición de vidrio del Ejemplo I tenía las propiedades de viscosidad a alta temperatura que se indican a continuación, determinadas de modo general por el procedimiento descrito en "Measurements of Absolute Viscosity by the Use of Concentric Cylinder" (Medidas de viscosidad absoluta empleando un cilindro concéntrico), H.R. Lillie, J.Amer. Ceram. Soc., 12, No 8, 505 (1929). Véase también la Patente de los EE.UU. No 3.056.283, de Tiede. Con fines de comparación se dan también las propiedades de viscosidad a alta temperatura de vidrio laminado comercial que tiene la composición siguiente: 73,09% de SiO₂, 13,31% de Na₂O, 0,24% de K₂O, 8,19% de CaO, 3,65% de MgO, 1,22% de Al₂O₃, 0,22% de SO₃ y 0,12% de Fe₂O₃, y de vidrio solidificado en baño metálico comercial que tiene la composición siguiente: 73,06%

25
5.7.73.



de SiO_2 , 13,64% de Na_2O , 0,03% de K_2O , 8,86% de CaO , 3,86% de MgO , 0,12% de Al_2O_3 , 0,30% de SO_3 , y 0,13% de Fe_2O_3 .

	Log. de la viscosidad en poises	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$		
		Vidrio del Ejemplo I	Vidrio laminado comercial	Vidrio solidificado en baño metálico comercial
5	2	1452	1484	1437
	3	1189	1220	1186
	4	1020	1048	1022
10	5	900	927	907
	6	812	837	821
	7,6	710	733	722
	13	529	548	547
15	Temperatura de la fase líquida, $^{\circ}\text{C}$. Procedimiento descrito en J. Soc. Glass Techn., 24, 101-108 (1940) por E. Preston	920	1003	998
	Margen de trabajo, $^{\circ}\text{C}$	99	44	24
	Punto de recocido, $^{\circ}\text{C}$, medido por A.S.T.M. C-336	529	548	546
20	Punto de deformación, $^{\circ}\text{C}$, medido por A.S.T.M. C-336	487	504	504
	Punto de ablandamiento, $^{\circ}\text{C}$ medido por A.S.T.M. C-338	710	730	724

25
5.7.73.

El vidrio del Ejemplo I, cuando se fabri



có en cantidades de tamaño comercial a espesores de 2,286 mm, dio velocidades de producción significativamente mayores que un vidrio laminado comercial fabricado en el mismo equipo. Por consiguiente, las cifras de producción para un período de 24 días mostraron una velocidad de producción, para el vidrio del Ejemplo I, de 155 toneladas por día, en comparación con una cifra de velocidad de producción de 125 toneladas por día usando el vidrio laminado comercial.

Se alcanzó una velocidad de producción superior aun cuando el vidrio del Ejemplo I se fundiera a un margen inferior de temperatura en el horno de fusión que el usado con el vidrio laminado comercial. Además, las temperaturas de la cuba en el refinador y en los hornos de estirado eran significativamente menores para el vidrio del Ejemplo I, es decir aproximadamente 1370°C en el refinador y 1051°C en el horno de estirado para el vidrio del Ejemplo I, frente a 1397°C en el refinador y 1102°C en el horno de estirado para vidrio laminado comercial.

La acumulación de productos desvitrificados en el horno de estirado fue apreciablemente menor usando el vidrio del Ejemplo I que la observada usando la composición de vidrio laminado comercial, que necesitaba la interrupción del estirado después de 800 horas y

5.7.73.



recalentamiento del horno de estirado para fundir de nue
vo los productos desvitrificados, dando como resultado
una pérdida de 12 horas de producción. Usando el vidrio
del Ejemplo I, los ciclos en los hornos eran de 2 a 3
5 veces más largos.

Las velocidades de la máquina de estirado
con el vidrio del Ejemplo I eran de aproximadamente 241
centímetros por minuto para un espesor de 2,286 mm.,
frente a una velocidad de estirado de 196 centímetros
10 por minuto alcanzada con el vidrio laminado comercial
del mismo espesor. En la formación de este vidrio, los
autores de la presente invención descubrieron que podía
disminuirse el espesor en un intervalo más amplio de tem
peraturas que la composición laminada usual. Esta propied
15 dad es particularmente útil para la formación de vidrio
plano. Así, cuando se añaden refrigerantes auxiliares a
la instalación convencional en posiciones alejadas del
baño de estirado, la velocidad de estirado podía aumentar
se en 10 a 20 milímetros por minuto para el vidrio del
20 Ejemplo I, mientras que el aumento de velocidad es de só
lo 5 a 10 milímetros para un conjunto equivalente de con
diciones en el caso de la composición laminada convencio
nal. Los autores de la invención no están seguros por
qué las nuevas composiciones tienen esta propiedad, pero
creen que el superior tanto por ciento de Na_2O y la más
25
5.7.73.



elevada relación de $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ amplían el margen de temperatura en el que tiene lugar la transformación de un estado viscoelástico a un estado elástico.

5 Los autores de la invención tienen plena
confianza en que esta propiedad sea muy útil en la producción de vidrio delgado solidificado en baño metálico, tanto con respecto a una mayor velocidad de formación como a una mejor calidad. Esto último es seguro porque el gran intervalo de temperatura del margen viscoelástico significa que el flujo del vidrio será menos sensible a las fluctuaciones de temperatura y a los gradientes
10 térmicos. Esto significa a su vez menos distorsión y variación de espesor en la banda acabada.

Ejemplo II

15 En una reproducción, simulada a escala de laboratorio, del procedimiento de solidificación en baño metálico (proceso "Float"), el vidrio del Ejemplo I fue tratado con éxito sobre un baño de estaño fundido, en la misma atmósfera y a las mismas temperaturas que las usadas en las instalaciones comerciales. Se debujo que esta
20 composición se prestaría fácilmente al procedimiento "float". Las temperaturas del vidrio en el baño del proceso "float" serían inferiores a las necesarias para una composición corriente de baño metálico. Esto reduciría al mínimo la indeseable retención de estaño, y también
25
5.7.73.



el deterioro del equipo del baño.

Ejemplos III - VI

Pueden prepararse vidrios, con las composiciones siguientes, por los procedimientos Pittsburgh y Float, y son ilustrativos de la invención.

5

Tanto por ciento en peso, referido a óxido

<u>Componente</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>
SiO ₂	72,40	72,24	71,25	71,14
10 Na ₂ O	15,69	15,70	15,80	15,96
K ₂ O	0,02	0,14	0,15	0,09
CaO	6,36	6,51	7,10	7,48
MgO	3,80	4,00	4,08	4,11
Al ₂ O ₃	1,26	1,00	1,03	0,78
15 SO ₃	0,30	0,36	0,38	0,39
Fe ₂ O ₃	0,12	0,14	0,13	0,06

Las composiciones anteriores tenían las siguientes propiedades de viscosidad a alta temperatura:

20

5.7.73.



Log de la viscosidad en poises	Temperatura, °C				
	III	IV	V	VI	
2	1452	1433	1425	1403	
3	1192	1180	1172	1147	
5	1022	1015	1007	991	
5	903	900	892	876	
6	815	814	806		
7,6	713	715	708		
13	533	542	533		
10	Temperatura de la fase líquida, °C	923	929	920	937
	Margen de trabajo, °C	99	87	87	54
	Punto de recocido, °C	533	542	533	532
	Punto de ablandamiento, °C	713	715	708	703

15 Como muestran los anteriores ejemplos de trabajo, las composiciones de vidrio comprendidas en el objeto de la invención tienen una combinación de propiedades físicas que se complementan entre sí, dando como resultado un vidrio capaz de ser fabricado por el procedimiento Pittsburgh o el procedimiento Float en condiciones de alta velocidad de producción, con buenos rendimientos y excelente calidad.

20 Los ejemplos de trabajo anteriores muestran que los vidrios de la invención tienen excelentes propiedades de fusión y formación. Los vidrios tienen ba

25
5.7.73.



5 jas temperaturas de fusión, que son deseables para economizar combustible, pero, lo que es más importante, cuanto más baja es la temperatura de fusión, siendo iguales las demás cosas, más rápidamente pueden licuarse y comenzar a reaccionar los ingredientes del baño. Esto es importante porque una carga de vidrio que licúa lentamente crea más polvo en el horno, que puede aumentar la emisión de la chimenea y obstruir el sistema termorre recuperador regenerativo. La viscosidad del vidrio durante la fusión ha de ser baja, del orden de 100 poises (log viscosidad = 2) para conseguir que el vidrio esté bien homogeneizado y exento de burbujas de aire. Como muestran los ejemplos anteriores, los vidrios de esta invención tienen baja temperatura de fusión, es decir en el intervalo de 1397°C a 15 1460°C, estando definida la temperatura de fusión como la temperatura del vidrio requerida para licuar el vidrio hasta una viscosidad de 100 poises.

20 Otras propiedades importantes de fusión y formación que juegan un papel importante en la velocidad de producción y en el rendimiento de una operación de fabricación de vidrio plano son la temperatura de la fase líquida y el margen de trabajo. La temperatura del "líquidus" o temperatura de la fase líquida se define como la temperatura a la que empieza a aparecer la desvitricación. A temperaturas ligeramente por debajo de la de 25 5.7.73.



la fase líquida, la desvitrificación tiene lugar a una velocidad relativamente alta, y, si no se controla, puede destruir la lámina de vidrio plano, reduciendo intencionalmente los rendimientos de producción. Se ha comprobado recientemente que la desvitrificación tiene lugar cerca del extremo de formación de grandes cubas de solidificación en baño metálico fundido en puntos en reposo con respecto a los flujos de la cuba. Cuando este material desvitrificado funde por una u otra razón, desprende bu
5 bujas gaseosas que permanecen en la banda acabada. Algo relacionado con la fase líquida y el problema de desvitrificación es el margen de trabajo del vidrio. El margen de trabajo se define como el intervalo de temperatura entre la temperatura de formación de la lámina (log
10 viscosidad = 4) y la temperatura de la fase líquida. En la fabricación de vidrio plano, particularmente en los procedimientos de estirado de lámina, es deseable que haya una temperatura baja de la fase líquida y un amplio margen de trabajo. Una baja temperatura de la fase líqui
15 da es una protección frente a la desvitrificación en pun
20 tos fríos del horno u horno de estirado. Es deseable un margen amplio de trabajo porque si el margen de trabajo es demasiado estrecho, la temperatura de formación está próxima a la temperatura de la fase líquida y ésto signi
25 fica que en varias partes del horno de estirado se acumu
5.7.73.



24

larán los productos desvitrificados. Los materiales desvitrificados tienen muchos efectos indeseables que reducen la velocidad de producción y el rendimiento. Por ejemplo, los materiales desvitrificados se acumulan en las partes laterales del horno de estirado y dan una banda resultante con bordes gruesos, que ha de ser estirada a menores velocidades de estirado. Además, una banda con bordes gruesos tiene mucho mayor propensión a la rotura en la máquina de estirado. Más aún, cuando los productos desvitrificados se acumulan en el horno, el estirado tiene que interrumpirse y el horno ha de recalentarse para fundir de nuevo los productos cristalizados. Esto puede determinar una pérdida de 12 horas de tiempo de producción, y también perjudica de modo importante al flujo de vidrio en otras partes de la cuba, lo que causa un desajuste inicial después del recalentamiento del vidrio no homogéneo. Por consiguiente, las composiciones de vidrio de esta invención han sido formuladas cuidadosamente para que tengan bajas temperaturas de la fase líquida, por ejemplo de 915°C-940°C, y amplios márgenes de trabajo, esto es del orden de 56,6 - 108,5. En comparación, el vidrio laminado comercial tiene una temperatura de la fase líquida de aproximadamente 1003°C y un intervalo de trabajo de 44,4°C. El vidrio de baño metálico comercial tiene una temperatura de la fase líquida de aproximadamente

25
5.7.73.



1000°C y un margen de trabajo de aproximadamente 35°C. La desvitrificación en la superficie de separación entre la cuba y el baño de estaño ha sido una fuente importante de defectos en el procedimiento "float".

5 Un vidrio que tiene la composición del Ejemplo V es particularmente deseable para la formación en baño metálico fundido. La inferior temperatura de la fase líquida y el más amplio margen de trabajo de este vidrio, en comparación con el vidrio solidificado en baño metálico comercial (temperaturas de la fase líquida 10 de 920°C frente a 998°C, y márgenes de trabajo de 91°C frente a 24°C) dan un mayor margen para evitar los problemas de desvitrificación. Como el vidrio del Ejemplo V es un vidrio de inferior punto de fusión que el vidrio 15 convencional del procedimiento "float", el vidrio del Ejemplo V entra en el baño metálico a una temperatura inferior. Esto da como resultado una menor diferencia en la temperatura del vidrio entre la entrada y la salida del baño, y permite mayores velocidades de producción, 20 para un baño dado, que la que es posible con vidrio "float" comercial convencional.

La curva de la viscosidad en función de la temperatura para el vidrio del Ejemplo V es ligeramente más plana que la curva para el vidrio solidificado en baño metálico (float) comercial; véase FIG. 7. 25

5.7.73.



Cuanto más plana es la curva de la viscosidad en función de la temperatura, mejor es para la formación por el procedimiento "float". Una curva más plana de la viscosidad en función de la temperatura significa que, para un gradiente dado de temperatura de un lado a otro de la anchura de la banda de vidrio, son menores las diferencias de viscosidad de un lado a otro de la banda. Los gradientes menores de viscosidad entre un lado y otro de la banda ayudan a evitar los problemas de distorsión en la fabricación de vidrio delgado, y también ayudan a evitar el acuñaamiento en la lámina de vidrio.

El vidrio del Ejemplo V estará a menores temperaturas de trabajo a lo largo del baño, particularmente en las partes más calientes del baño (aproximadamente 16-28°C) que el vidrio "float" comercial convencional, y esto reduce los requerimientos de alta temperatura para los materiales del baño y sus componentes, y permite el uso de cubas de baño metálico más cortas y/o superiores velocidades de producción.

Una cuarta propiedad de fusión y formación relacionada con la temperatura de fusión, pero que se considera más importante que la temperatura de fusión en lo que se refiere a la velocidad de producción, es la solubilidad de la arena o sílice de la carga en la masa fundida. En el procedimiento de fabricación del vidrio,

5.7.73.



la arena no es fundida, sino que se disuelve. Cuanto más rápidamente entra en disolución la arena a la temperatura de fusión, más rápidamente puede homogeneizarse el vidrio, afinarse y ser conformado en forma de vidrio plano. La solubilidad de la arena de la carga en una masa fundida de vidrio particular puede determinarse por dos técnicas que se explican en los ejemplos de trabajo que siguen.

Ejemplos VII-XVI

El "tiempo de ausencia de material de carga" se define como el tiempo requerido para fundir, en condiciones fijadas, cantidades suficientes de material de carga para producir 100 gramos de vidrio exento de granos de arena residual.

En los experimentos que se indican a continuación, se compararon los "tiempos de ausencia de material de carga" (B.F.T.) de cargas de vidrio usadas para preparar vidrio laminado comercial (Ejemplos VI a IX) con cargas de vidrio usadas para preparar composiciones de vidrio según esta invención (Ejemplos X a XV).

En la realización de los experimentos, 100 gramos de carga fueron introducidos en crisoles de platino-rodio, y colocados en un horno Globar que trabajaba a 1303°C, después se programó su calentamiento a 1,66°C por minuto hasta 1.371°C, y se mantuvo a esta temperatura.



peratura durante varios períodos de tiempo. El tiempo de fusión es el intervalo entre el momento en que los crisoles se colocan en el horno a 1303°C y el momento en que son retirados a 1.371°C . Para estos ensayos particulares, los crisoles se retiraron a intervalos de 0,5 horas.

El vidrio fundido es examinado con un aumento de $30\times$ para determinar la presencia de granos de arena residual. El intervalo de 0,5 horas que ya no muestra granos de arena residual se toma como el B.F.T.

Como el tanto por ciento de torta de sal (sulfato de sodio), y las relaciones de torta de sal (sulfato de sodio) a carbón vegetal se manipulan bastante libremente en la fabricación del vidrio, por problemas de color, inclusiones, etc, se fundieron las cargas a niveles de 15 y 30 kilogramos de torta de sal (sulfato de sodio) por 1000 kilogramos de arena, y a relaciones de sulfato de sodio a carbón vegetal de 60 a 1 y 30 a 1.

En las tablas siguientes se indican los pesos de carga y recuentos de inclusiones para los diferentes vidrios. Los datos muestran que las composiciones de vidrios de esta invención muestran ausencia de material de carga más rápidamente, tanto al nivel de 15 como al de 30 kilogramos de torta de sal (sulfato de sodio). Los datos muestran que las cargas usadas para preparar las composiciones de vidrio de esta invención tienen un

25
5.7.73.



tiempo medio de ausencia de material de carga un 15 a 30 por ciento inferior al de las cargas usadas para preparar formulaciones de vidrio laminado comercial.

5.7.73.



Tabla I
Composiciones de carga

	Vidrio de la invención									
	Ejemplo					Ejemplo				
	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
Arena	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00
Carbonato de sodio	21,63	20,86	21,63	20,86	25,60	24,85	25,76	24,99	25,76	24,99
Dolomita	16,03	16,03	16,03	16,03	18,20	18,20	17,85	17,85	17,85	17,85
Apilita	4,99	4,99	4,99	4,99	4,55	4,55	5,15	5,15	5,15	5,15
Caliza	5,39	5,39	5,39	5,39	0,189	0,189	1,33	1,33	1,33	1,33
Sulfato de sodio (S.O.)	1,05	2,10	1,05	2,10	1,05	2,10	1,05	2,10	1,05	2,10
Hulla	0,0175	0,07	0,035	0,035	0,0175	0,07	0,0175	0,07	0,035	0,035
Oxido férrico	0,056	0,056	0,056	0,056	0,056	0,056	0,056	0,056	0,056	0,056
S.O./arena	15/1000	30/1000	15/1000	30/1000	15/1000	30/1000	15/1000	30/1000	15/1000	30/1000
S.O./hulla carbón vegetal	60/1	30/1	30/1	60/1	60/1	30/1	60/1	30/1	30/1	60/1

Tabla I
Composiciones de carga

	<u>Vidrio laminado comercial</u>			
	<u>Ejemplo</u>			
	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>
Arena	70,00	70,00	70,00	70,00
Carbonato de sodio	21,63	20,86	21,63	20,86
Dolomita	16,03	16,03	16,03	16,03
Aplita	4,99	4,99	4,99	4,99
Caliza	5,39	5,39	5,39	5,39
Sulfato de sodio (S.C.)	1,05	2,10	1,05	2,10
Hulla	0,0175	0,07	0,035	0,035
Oxido férrico	0,056	0,056	0,056	0,056
S.C./arena	15/1000	30/1000	15/1000	30/1000
S.C./hulla carbón vegetal	60/1	30/1	30/1	60/1

5.7.73.



II

mes de carga

Vidrio de la invención

Ejemplo

<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>	<u>XIII</u>	<u>XIV</u>	<u>XV</u>	<u>XVI</u>
70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00
1,63	20,86	25,60	24,85	25,76	24,99	25,76	24,99
6,03	16,03	18,20	18,20	17,85	17,85	17,85	17,85
4,99	4,99	4,55	4,55	5,15	5,15	5,15	5,15
5,39	5,39	0,189	0,189	1,33	1,33	1,33	1,33
1,05	2,10	1,05	2,10	1,05	2,10	1,05	2,10
0,035	0,035	0,0175	0,07	0,0175	0,07	0,035	0,035
0,056	0,056	0,056	0,056	0,056	0,056	0,056	0,056
5/1000	30/1000	15/1000	30/1000	15/1000	30/10000	15/1000	30/1000
60/1	60/1	60/1	30/1	60/1	30/1	30/1	60/1



Tabla II

Granos de arena residuales y tiempos de ausencia de material de carga

<u>Horas</u>	<u>Ejemplo</u>		<u>Ejemplo</u>	
	<u>VII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>VIII</u>
2	No determinado (N.D.)	N.D.	N.D.	N.D.
2-1/2	249	1	666	884
3	1	Ausencia de material de carga (B.F.)	3	37
3-1/2	B.F.	B.F.	B.F.	1
			- Promedio - 3,25 h.	
4	B.F.	B.F.	B.F.	B.F.

<u>Horas</u>	<u>Ejemplo</u>		<u>Ejemplo</u>	
	<u>XIII</u>	<u>XV</u>	<u>XVI</u>	<u>XIV</u>
1-1/2	N.D.	2580	197	1400
2	19	5	1	9
2-1/2	B.F.	B.F.	B.F.	1
			- Promedio - 2,25 h.	
3	B.F.	B.F.	B.F.	B.F.
3-1/2	B.F.	N.D.	N.D.	N.D.

<u>Horas</u>	<u>Ejemplo XI</u>		<u>Ejemplo XII</u>	
	2	N.D.		N.D.
2-1/2	8		28	
3	B.F.		3	
3-1/2	N.D.		B.F.	
			- Promedio - 2,75 h.	

5.7.73.



En resumen, de los experimentos anteriores se deduce que los tiempos de ausencia de material de carga para las composiciones de vidrio de esta invención son de un 15 a un 30 por ciento inferiores a los del vidrio laminado comercial. Por consiguiente, los tiempos de ausencia de material de carga de las composiciones de vidrio de la invención son, usualmente, no superiores a 2,75 horas y preferiblemente son menores, mientras las composiciones de vidrio laminado comercial tienen tiempos de ausencia de material de carga del orden de 3,25 horas. En un conjunto igual de experimentos, se comprobó que el tiempo de ausencia de material de carga de un vidrio "float" comercial estaba comprendido entre 3,5 y 4 horas.

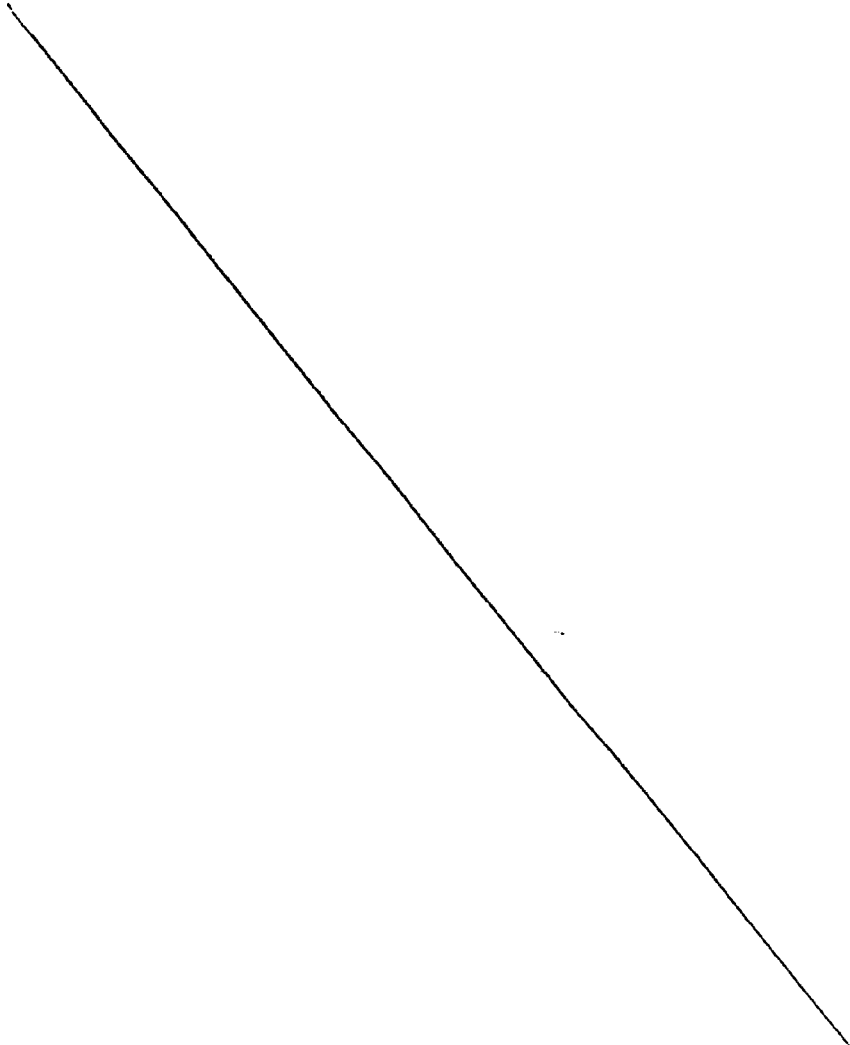
Ejemplo XVII

En este ejemplo se presenta un segundo método para determinar la solubilidad de la sílice. En el experimento, tres composiciones de vidrio, una de ellas de la invención, mientras que las otras dos eran una formulación de vidrio laminado comercial y una formulación de vidrio "float" comercial, fueron calentadas por separado hasta una temperatura de 1.385°C en un micro-horno (Micro-Bar, fabricado por Abar Corporation, de Feasterville, Pens.). Un sólo grano de arena fue colocado en el centro del baño de vidrio fundido, y se observó la velocidad de disolución, usando un ocular de micrómetro. En 5.7.73.



24

todos los casos se seleccionaron granos de arena esféricos de igual diámetro, por examen bajo un microscopio es tereoscópico. Los resultados de los experimentos se indi can en la Tabla III que sigue:



5-7-73.

5.7.73.

Tabla III

Velocidad de disolución del grano de arena en vidrio fundido a 1385°C

Tiempo transcurrido (min.)	Diámetro del grano de arena. Vidrio laminado comercial (1) (micras)	Diámetro del grano de arena. Composición de vidrio "Float" comercial (2) (micras)	Diámetro del grano de arena. Composición de vidrio de la invención (Ejemplo I) (micras)
0	600	600	600
15	552	510	492
30	486	462	432
45	450	426	390
60	438	396	348

(1) SiO₂, 73,09%; Na₂O, 13,31%; K₂O, 0,24%; CaO, 8,19%; MgO, 3,65%; Al₂O₃, 1,22%; SO₃, 0,22%; Fe₂O₃, 0,12%.

(2) SiO₂, 73,06%; Na₂O, 13,64%; K₂O, 0,03%; CaO, 8,86%; MgO, 3,86%; Al₂O₃, 0,12%; SO₃, 0,30%; Fe₂O₃, 0,13%





Se ve que el grano de arena se disolvía más rápidamente en el vidrio de la invención que en las dos composiciones comerciales. El logaritmo de la viscosidad en poises para cada una de estas tres composiciones a esta temperatura es como sigue: laminado comercial, 2,32; "float" comercial, 2,18; vidrio de la invención, 2,23. Ha de observarse que el grano de arena incluso se disuelve más rápidamente en el vidrio de la invención que en el vidrio "float" comercial, a pesar del hecho de que este último es menos viscoso a esta temperatura. Por consiguiente, las composiciones de vidrio de esta invención muestran una solubilidad sorprendente para la sílice, de tal modo que cuando la composición es fundida como se ha descrito anteriormente, reduce el diámetro de un grano de arena de 600 micras a menos de 350 micras en una hora.

Una vez que el vidrio ha sido fundido, afinado y formado, es recocido de modo continuo y después cortado a su tamaño final. La facilidad de corte, aunque es difícil de describir, es no obstante muy significativa, porque puede reducir de modo importante las pérdidas por corte y aumentar así el rendimiento de vidrio obtenido. Se cree que la facilidad de corte del vidrio está relacionada con las propiedades elásticas del vidrio, tales como el módulo de Young y la relación de Poisson. Se

25
5.7.73.



ha encontrado que las composiciones de vidrio de esta in
vención han sido cuidadosamente diseñadas "a medida" pa-
ra que den valores bajos del módulo de Young y de la re-
lación de Poisson, es decir, inferior a 7×10^5 kilogra-
5 mos por centímetro cuadrado para el módulo de Young, y
menos de 0,25 para la relación de Poisson. Se comprobó,
por otro lado, que el vidrio comercial solidificado en
baño metálico ("float") tiene un módulo de Young de
 $7,021 \times 10^5$ kg/cm² y una relación de Poisson de 0,254.
10 Así pues, como los vidrios de esta invención tienen pro-
piedades elásticas tan ventajosas, son mucho más fáciles
de cortar que un vidrio laminado o "float" comercial com-
parable.

Los valores reducidos del módulo de Young
15 y de la relación de Poisson son particularmente benefi-
ciosos en el procedimiento de formación por solidifica-
ción en baño metálico. Estas propiedades se hacen impor-
tantes en el momento del estirado entre el baño de esta-
ño y el túnel de recocido. En este momento la banda tie-
20 ne que ser lo suficiente rígida para no deformarse pero
bastante elástica para no romperse. Los valores más ba-
jos de las constantes elásticas, aunque no afecten a la
distorsión o deformación, reducen la rotura.

Además de estar relacionadas con la faci-
25 lidad de corte, las propiedades elásticas del vidrio son
5.7.73.



un factor importante para determinar las tensiones térmicas en el vidrio, ya sean las relacionadas con el calentamiento previo, el recocido, el templado, la resistencia térmica o la vitrificación por fusión del vidrio a vidrio o metal. Normalmente se considera que, con respecto a las tensiones térmicas, cuanto mayor es el coeficiente lineal de expansión térmica, mayor tensión se formará. Aunque esto es cierto en general, es una idea superficial y no tiene en cuenta el efecto que las propiedades elásticas del vidrio tienen en las tensiones térmicas. Así, aunque los vidrios de esta invención tienen coeficientes lineales de expansión térmica más altos que el vidrio laminado o el vidrio "float" disponibles en el comercio, los vidrios de esta invención tienen propiedades elásticas tan superiores que el potencial de desarrollo de tensiones térmicas en el vidrio de esta invención es aproximadamente el mismo que para formulaciones comerciales disponibles en el comercio de vidrio laminado y vidrio solidificado en baño metálico ("float"). Se indican a continuación, como ejemplo, las propiedades elásticas y los coeficientes lineales de expansión térmica de un vidrio laminado típico preparado según la invención, y de una muestra de vidrio "float" disponible en el comercio.

5.7.73.



Propiedad	Vidrio del Ejemplo I	Vidrio Float disponible en el comercio
Módulo de Young (E)	$6,7 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$	$7,021 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$
5 Relación de Poisson (μ)	0,244	0,254
Coefficiente lineal de expansión térmica (α)	$9,2 \times 10^{-6}/\text{°C}$	$8,5 \times 10^{-6}/\text{°C}$

10 La tensión térmica en el vidrio es proporcional al producto del módulo de Young por el coeficiente de expansión térmica, dividido por 1 menos la relación de Poisson:

$$\text{Tensión térmica } \propto \frac{(E) \alpha}{1 - \mu}$$

15 Así, en los ejemplos anteriores, el potencial de tensión térmica para el vidrio de esta invención es de 8 kg. por centímetro cuadrado/°C, mientras que para vidrio "float" comercial es de 8,2 kg/cm²/°C. Puede verse que, siendo

20 equivalentes las demás cosas, hay poca diferencia entre las dos composiciones con respecto a la formación de tensiones térmicas. Esto es un descubrimiento importante y ventajoso en lo que se refiere a las normas de producción comercial. Este descubrimiento quiere decir que puede usarse equipo disponible en el comercio de precalenta

25
5.7.73.



miento, recocido, templado y soldadura. Además, como el vidrio de esta invención tiene aproximadamente la misma resistencia térmica que el vidrio laminado y "float" disponible en el comercio, puede usarse en las mismas aplicaciones sin mayor riesgo de rotura térmica del que existe actualmente con el vidrio "float" y laminado disponible hoy día en el comercio. Asimismo, se ha comprobado que el vidrio es adecuado para uso en la producción de unidades de doble vidrio soldadas, tales como las descritas en las Patentes de los EE.UU. Nos. 2.624.979, de Clever y otros, y 2.894.294, de Prescott. En efecto, las unidades de doble cristal (56 x 45,6 cm.) preparadas con vidrio fabricado según el Ejemplo I tenían tiempos de soldadura de 27 a 30 segundos, mientras que los tiempos de soldadura para vidrio laminado comercial hecho por el Procedimiento Pittsburgh eran de 35 a 37 segundos. Los tiempos de soldadura más cortos permitieron un aumento de 7 por ciento en la velocidad de producción de unidades soldadas de doble vidrio.

Aunque los vidrios de la invención, como se ha dicho anteriormente, tienen aproximadamente el mismo potencial para desarrollar tensiones térmicas que los vidrios disponibles en el comercio, se ha encontrado que los vidrios de la invención se templan térmicamente de modo más rápido y a una temperatura más baja que el vi-

25
5.7.73.



drio laminado disponible en el comercio.

Ejemplo XVIII

5 Para determinar el comportamiento del vi
drio de esta invención en cuanto a su propensión al tem-
plado térmico, se efectuó una serie de ensayos de templa
do usando métodos de templado en hornos de gas, tales co
mo los descritos en las Patentes de los EE.UU. Nos.
3.223.501, 3.481.724 y 3.409.422.

10 En el primero de tres ensayos, 670 piezas
de vidrio plano en lámina, que tenía la composición del
Ejemplo I y que había sido estirado a un espesor de 3,2
mm. por el procedimiento Pittsburgh, se cortaron a un ta
maño de 71 centímetros por 76 centímetros. Una segunda
muestra de 700 piezas que tenían las mismas característi
15 cas que las descritas anteriormente para el primer ensa-
yo, pero de diferentes dimensiones, 79,6 cm. x 73,4 cm,
se prepararon para la operación de templado.

20 Una instalación convencional de templado
por horno de gas fue calentada hasta una temperatura ade
cuada para recibir el vidrio. El horno tenía una longitud
total calentada de aproximadamente 20 metros, una zona de
precalentamiento que tenía calentadores eléctricos radian
tes, y un transportador de rodillos sustentador del vi-
drio de 9 metros, y un hogar de gas que tenía un lecho
de soporte de gas y un mecanismo de transmisión por disco
25
5.7.73.



de 11 metros. Puede suministrarse aire de refrigeración por la parte superior y la inferior pasada la salida del horno, con una separación ajustable entre las soplantes superior e inferior. La separación se fija en 6,1 mm.

5 En el primer ensayo, las láminas de vidrio de 71 cm. x 76 cm. x 3,2 mm son tratadas a una velocidad de producción de 690 centímetros por minuto, con un tiempo transcurrido de aproximadamente 6 segundos entre pieza y pieza de vidrio. La presión de aire a sobrepresión se ajusta a aproximadamente 167 gramos por centímetro cuadrado de presión superior y aproximadamente 185
10 gramos por centímetro cuadrado de presión inferior. A la terminación de la operación de templado, se consideró que el templado final era satisfactorio. Unas láminas de vidrio
15 tomadas del principio, del período central, y del final de la operación son ribeteadas, biseladas y fragmentadas. El tamaño de partícula era pequeño, lo que indicaba un templado completo. Las pérdidas en el horno fueron de aproximadamente 1,9 por ciento, comparables a
20 las del templado de un vidrio laminado disponible en el comercio. De hecho, cuando el vidrio laminado disponible en el comercio fue templado o revenido en el mismo horno de hogar de gas, la velocidad de producción fue solo de 595 centímetros por minuto para alcanzar el mismo grado
25 de templado, lo que indica que usando la composición de
5.7.73.



vidrio de esta invención, mostrada en el Ejemplo I, podía conseguirse un aumento de producción de más del 15 por ciento.

5 En el segundo ensayo, con las láminas de
vidrio plano de 79,6 cm. x 73,4 cm. x 3,2 mm., la veloci-
dad lineal del horno se mantuvo a aproximadamente 660
centímetros por minuto, y se obtuvo un templado completo.
Como comparación, cuando un vidrio laminado comercial de
este tamaño es templado en el mismo horno de hogar de
10 gas, sólo pudo usarse una velocidad lineal de sólo 595
centímetros por minuto para alcanzar el mismo grado de
temple, lo que indicaba un aumento de 11 por ciento en
la velocidad de producción usando el vidrio de esta inven-
ción como se muestra en el Ejemplo I.

15 Se efectuó un tercer ensayo de templado
en una instalación diferente de hogar de gas. En este en-
sayo se prepararon para el mismo 1292 piezas de vidrio
laminado que tenía la composición del Ejemplo I y con di-
mensiones de 91,5 centímetros por 193 centímetros por
20 4,76 mm., y preparadas por el procedimiento Pittsburgh.
El horno de templado de hogar de gas tenía una longitud
total calentada de 16,8 metros; una zona de precalenta-
miento que tenía calentadores eléctricos de radiación y
un transportador de rodillos que soportaban el vidrio de
25 8,4 metros; y un hogar de gas que tenía un lecho de so-

5.7.73.



5 porte de gas y un mecanismo de transmisión por disco de
8,4 metros. Puede suministrarse aire de enfriamiento por
la parte superior e inferior después de la salida del
horno, con una separación ajustable entre los rodillos
superior e inferior. La separación se fijó en aproximada-
mente 4,72 mm.

10 En el tercer ensayo, las piezas de vidrio
fueron tratadas a una velocidad de producción de 723 cen-
tímetros por minuto, con un tiempo transcurrido de apro-
ximadamente 17,6 segundos entre pieza y pieza de vidrio.
La presión de aire a sobrepresión se ajusta a aproxima-
damente 106 gramos por centímetro cuadrado de presión su-
perior y aproximadamente 88 gramos por centímetro cuadra-
do de presión inferior. Se consideró que el templado fi-
15 nal era satisfactorio, como se determinó por ribeteado
en bisel y fragmentación de láminas de vidrio tomadas del
principio, el centro y el final de la operación. Cuando
unas muestras comparables de vidrio laminado comercial
fueron tratadas en la misma instalación, la velocidad de
20 producción fue sólo de 660 centímetros por minuto para
conseguir el mismo grado de temple, lo que indicaba un
aumento aproximado del 7 por ciento en la velocidad de
producción usando el vidrio de esta invención.

25 Algo análogo al templado térmico es el
templado químico, que se realiza sumergiendo la muestra
5.7.73.



de vidrio plano en un baño de nitrato de potasio fundido, e intercambiando los iones de sodio de la superficie del vidrio con los iones de potasio del baño por intercambio iónico. Como los iones de potasio son mucho mayores que los iones de sodio, el cambio induce una tensión de compresión en la superficie del vidrio, y un esfuerzo de tracción en las regiones interiores del vidrio. Como se muestra en el Ejemplo siguiente, los vidrios de esta invención realizan el cambio de iones a velocidades mayores que los vidrios laminados disponibles en el comercio. Además, a bajas temperaturas de cambio iónico, los vidrios de la invención desarrollan mucho mayor tensión de centro, tensión de compresión superficial y profundidad de compresión que el vidrio laminado comercial.

15

Ejemplo XIX

En estos experimentos que se presentan, una muestra de vidrio laminado plano preparada según esta invención, y que tenía una composición según la indicada en el Ejemplo I anterior fue comparada, en cuanto a su propensión para el templado químico, con una muestra de vidrio laminado comercial que tenía la composición siguiente: 73,09% de SiO₂, 13,31% de Na₂O, 8,19% de CaO, 3,65% de MgO, 1,22% de Al₂O₃, 0,12% de Fe₂O₃, 0,24% de K₂O y 0,22% de SO₃.

25

Los experimentos se efectuaron sumergien-

5.7.73.



do por completo muestras de vidrio de 5,1 cm. x 5,1 cm.
x 2,28 cm. en un baño de nitrato de potasio fundido, a
427°C y 454°C durante períodos de tiempo comprendidos en
tre 4 y 64 horas. Se midieron las velocidades de cambio
5 de iones por medio de la técnica de la cuña de cuarzo,
como se describe en la Patente de los EE.UU. No 2.460.515.
Se evaluó el desarrollo de tensiones por lecturas de la
tensión de centro, usando la técnica de la cuña de cuarzo
citada anteriormente, y la compresión superficial
10 usando el ensayo de los anillos concéntricos para deter-
minar el módulo de rotura. El ensayo de anillos concéntri-
cos se efectúa sobre la muestra de 25,8 cm². El anillo
circular mayor tiene un diámetro interior de 5,1 centíme-
tros, mientras que el anillo circular menor tiene un diá-
metro interior de 2,5 centímetros. Ambos anillos concén-
15 tricos tienen bordes cortantes que tocan la superficie
del vidrio en una dirección normal a su área, de 25,8
cm². La velocidad de aplicación de carga es de 0,51 mm.
por minuto, y la resistencia a la carga que se indica es
20 la resistencia media a la carga (kilogramos por centímetro
cuadrado) a la que tiene lugar el fallo (rotura del
vidrio) en las muestras ensayadas. Se llega a la resis-
tencia a la carga en kilogramos por centímetro cuadrado
multiplicando la resistencia real a la carga en kilogra-
mos por el factor de conversión de la tensión que se
25
5.7.73.



aplica al vidrio laminado de 2,28 mm. de espesor.

5 Cuando se determina el módulo de rotura de una muestra de probetas de vidrio, es corriente encontrar una amplia divergencia de los resultados experimentales si las probetas se someten a ensayo sin preocuparse de hacer uniformes sus características superficiales. Esto se debe con toda probabilidad a pequeños defectos superficiales, tales como pequeñas grietas, que no se encuentran uniformemente en cada probeta. Para determinar
10 de modo fiable un proceso de reforzamiento o la resistencia de un vidrio particular, es deseable evaluar una muestra de vidrio abradido. Abradiendo uniformemente probetas de vidrio reforzado, vidrios similares tratados de modo similar dan resultados de ensayo casi reproducibles,
15 y se aumenta la fiabilidad del ensayo. Nordberg y otros, en el J. Am. Ceram. Soc. 47, 215-219 (1964) describen una técnica de abrasión. Así pues, cuando se determina el módulo de rotura de muestras de vidrio, se está haciendo referencia al valor abradido.

20 Los experimentos particulares realizados y los resultados obtenidos de los mismos se muestran en forma tabulada a continuación, y se muestran también gráficamente en las FIGS. 1 a 6.

5.7.73.

Tabla IV

Comparación de tensiones desarrolladas en el vidrio del Ejemplo I y en vidrio laminado comercial por cambio iónico a 4260C y 4540C

Tiempo de cambio iónico, horas a 4260C	Tensión de centro, milimicras por centimetro	Esesor de la capa de compresión, micras	Módulo de rotura (abradiado) kilogramos por centimetro cuadrado
4	91,8	19	901,74
16	140	30	2589,79
36	183	38	3062,71
64	224	53	3272,71
<u>a 4540C</u>			
4	117	24	1894,06
16	167	40	2860,27
36	232	52	2750,72
64	283	63	2527,35
			839,3
			1191,12
			2035,53
			2715,58
			910,49
			2278,01
			2950,99
			3181,01



24



Los resultados experimentales anteriores muestran la superioridad de las composiciones de vidrio de esta invención con respecto al vidrio laminado comercial. La velocidad de cambio iónico, determinada midiendo el cambio de espesor de la capa de compresión en función del tiempo, muestra una ventaja en las velocidades de cambio de cerca de 2 a 1. Además, el desarrollo de esfuerzo de tensión de centro es superior en aproximadamente un 35 por ciento para todas las muestras ensayadas, y cuando el cambio iónico se efectúa a 427°C, el módulo de rotura es, de modo constante y significativo, superior en todos los tiempos de cambio. Cuando el cambio iónico se efectúa a 454°C, los resultados del módulo de rotura de material abradido, a tiempos de cambio de 36 y 64 horas dan unos valores superiores de resistencia para la muestra de vidrio laminado comercial. Estos resultados son explicables, no obstante, cuando se hace el cambio iónico a una temperatura muy por debajo del punto de deformación de la muestra de vidrio, de modo que las tensiones en desarrollo no se auto-relajan por flujo viscoelástico. Las composiciones de vidrio de esta invención tienen puntos de deformación más bajos que las formulaciones de vidrio laminado comercial, y, como resultado, a medida que aumenta la temperatura de cambio iónico, el punto de deformación de los vidrios de esta invención estará más

25
5.7.73.



próximo, que con los vidrios laminados comerciales, que en general tienen puntos de deformación más elevados. Por consiguiente, los vidrios de esta invención, aunque tienen propensión a desarrollar más rápidamente tensiones de compresión, muestran una tendencia contraria a relajar esa tensión a medida que los tiempos de cambio iónico se prolongan a superiores temperaturas de cambio iónico. No obstante, esto no es en absoluto un inconveniente, y sólo significa que cuando se efectúa un cambio iónico con los vidrios de esta invención a temperaturas más elevadas de cambio de iones, ha de tenerse cuidado de que, una vez desarrolladas las tensiones de compresión máximas, el vidrio sea extraído del baño de cambio iónico antes de que la tensión empiece a auto-relajarse.

Aunque los vidrios de la invención tienen una combinación deseable de propiedades físicas que permiten altas velocidades de producción, los vidrios son de calidad comercialmente aceptable, estando a la misma altura que el vidrio laminado y el vidrio "float" disponibles en el comercio. Uno de los criterios más importantes de la calidad del vidrio es su resistencia química, particularmente su resistencia a la humedad. Como muestran los experimentos que se presentan en el Ejemplo XX siguiente, la resistencia química de los vidrios de esta invención, determinada por pérdida de peso en agua, áci-

25
5.7.73.



do diluido, sosa cáustica diluida y humedad cíclica, es tan buena como la del vidrio laminado y "float" disponibles en el comercio.

Ejemplo XX

5 En este ensayo de pérdida de peso, se pesan muestras de vidrio plano antes y después de empaparlas en una disolución particular a 100°C durante media hora. Las dimensiones de las muestras se miden cuidadosamente, para expresar la pérdida de peso en términos del
10 área superficial expuesta a la acción del disolvente. En la Tabla V se comparan las composiciones experimentales con vidrio laminado y "float" comerciales.

5.7.73.

5.7.73.

Tabla V

Ensayos de pérdida de peso

Muestra	Pérdida de peso en H_2SO_4 al 0,05% miligramos/centímetro cuadrado/hora ($mg/cm^2/h$)	Pérdida de peso en agua ($mg/cm^2/h$)	Pérdida de peso en NaOH 0,1 N ($mg/cm^2/h.$)
Lámina comercial	0,02	0,03	0,16
Vidrio "float" comercial	0,02	0,02	0,21
Vidrio del Ejemplo III	0,02	0,01	0,18
Vidrio del Ejemplo IV	0,02	0,07	
Vidrio del Ejemplo V	0,02	0,01	
Vidrio del Ejemplo VI	0,01	0,05	





21

Se considera que la pérdida de peso en agua y en ácido tiene que ser menos de $0,10 \text{ mg/cm}^2/\text{h}$. para ser comercialmente aceptable. Se ha comprobado que estos ensayos son reproducibles hasta $\pm 0,02 \text{ mg/cm}^2/\text{h}$.

5 En los ensayos de humedad cíclica, unas muestras de vidrio plano se lavan cuidadosamente con agua y alcohol, y se determina el tanto por ciento de transmitancia y de turbidez con un Aparato Gardner de medida de turbidez, automático y de esfera pivotable, con un filtro iluminador "A". Las muestras se almacenan después en una cámara a una humedad del 100 por cien, y la temperatura se hace oscilar cíclicamente de $32,2^{\circ}\text{C}$ a 60°C a intervalos de 90 minutos. Al cabo de 15 días, las muestras se lavan y se examinan de nuevo como se ha descrito anteriormente. Los resultados con vidrio "float" y laminado comerciales, y con el vidrio del Ejemplo I, son los siguientes:

5.7.73.

5.7.73.

Tabla VI

<u>Muestra</u>	<u>Antes de la exposición</u>	<u>Al cabo de 15 días de exposición</u>
	<u>% de transmitancia</u>	<u>% de transmitancia</u>
	<u>Turbidez</u>	<u>Turbidez</u>
Lámina comercial	89,0	90,3
Lámina comercial	88,9	90,5
Lámina comercial	88,9	90,5
Vidrio "float" comercial	88,7	89,4
Vidrio "float" comercial	88,7	89,3
Vidrio "float" comercial	88,8	89,4
Vidrio del Ejemplo I	89,1	89,1
Vidrio del Ejemplo I	89,2	89,2
Vidrio del Ejemplo I	89,2	89,2





Puede verse que en este ensayo el vidrio del Ejemplo I se comporta tan bien o mejor que los productos comerciales.

Ejemplos XXI a XXVI

5 Para mostrar la propensión de los vidrios de esta invención a retener un tanto por ciento más alto de la torta de sal (sulfato de sodio) añadida al vidrio, en lugar de expulsarlo a la atmósfera, se efectuaron los experimentos siguientes:

10 Se prepararon seis composiciones de vidrio a escala de laboratorio. Las composiciones se hicieron fundiendo durante 20 horas a 1400°C en crisoles Lavalil los siguientes ingredientes de carga, bien mezclados.

5.7.73.

5.7.73.

<u>Ingresos</u>	<u>Partes en peso en gramos</u>					
	<u>XXI</u>	<u>XXII</u>	<u>XXIII</u>	<u>XXIV</u>	<u>XXV</u>	<u>XXVI</u>
Arena de vidrio	500	500	500	500	500	500
Carbonato de sodio	210	235	190	185	150,5	146
Caliza	15	20	17,5	12,5	39	38
Dolomita	155	150	133,5	122,5	125	117,5
Aplita	22	20	30,7	38	-	32,5
Oxido ferrico	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Carbón	0,2	0,2	0,2	0,4	0,6	0,6
Sulfato de sodio	5	5	5	10	15	15
Partes de sulfato de sodio por 1000 partes de arena	10	10	10	20	30	30
Tanto por ciento en peso de SO ₂ en la carga	0,38	0,38	0,39	0,78	1,23	1,18





Se prepararon vidrios de la invención a partir de las masas fundidas XXI a XXIV. Las masas fundidas XXV y XXVI eran vidrios de la técnica anterior, respectivamente composiciones convencionales de vidrio "float" y laminado.

El requerimiento de torta de sal (sulfato de sodio) de las masas fundidas anteriores se basaba en las velocidades óptimas de fusión de cada uno de los vidrios. Cada vidrio fue fundido usando de 0 a 50 partes en peso de torta de sal (sulfato de sodio) por cada 1000 partes en peso de arena, a incrementos de 10 partes en peso. La mayor velocidad de fusión para cada muestra de estos vidrios determinaba el requerimiento de torta de sal (sulfato de sodio).

Los análisis de las composiciones de vidrio de las masas fundidas anteriores eran como sigue:

5.7.73.

5.7.73.

Tanto por ciento en peso referido a óxido

<u>Componente</u>	<u>XXI</u>	<u>XXII</u>	<u>XXIII</u>	<u>XXIV</u>	<u>XXV</u>	<u>XXVI</u>
SiO ₂	71,33	70,40	72,31	72,73	73,47	73,75
Na ₂ O	16,56	18,65	15,73	15,73	13,43	13,00
K ₂ O	0,11	0,10	0,15	0,17	0,02	0,16
CaO	6,92	6,40	6,73	6,26	8,45	7,92
MgO	4,01	3,45	3,75	3,51	3,96	3,61
Al ₂ O ₃	0,77	0,70	1,03	1,25	0,12	1,14
Fe ₂ O ₃	0,076	0,076	0,082	0,079	0,077	0,081
SO ₃	0,31	0,36	0,32	0,46	0,50	0,46
Total	100,106	100,136	100,112	100,199	100,027	100,121

Las relaciones en peso Na₂O/CaO y CaO/MgO son las siguientes:

Na ₂ O/CaO	<u>XXI</u>	<u>XXII</u>	<u>XXIII</u>	<u>XXIV</u>	<u>XXV</u>	<u>XXVI</u>
	2,39	2,92	2,34	2,51	1,59	1,64
CaO/MgO	1,72	1,86	1,71	1,80	2,12	2,19

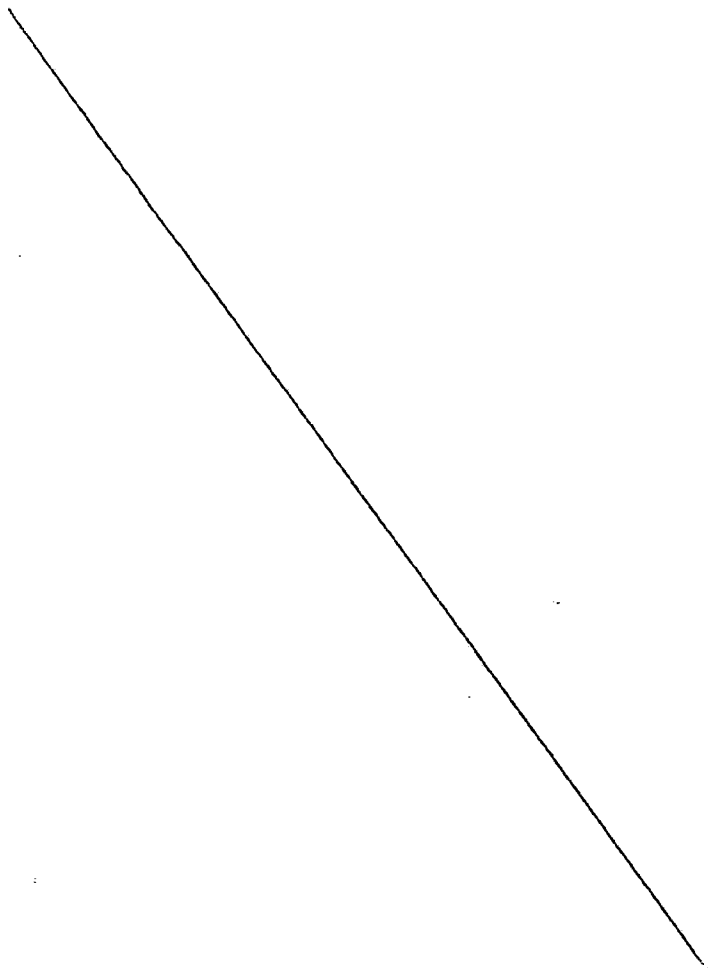




24

En la tabla siguiente puede verse la cantidad de torta de sal (sulfato de sodio) que contribuía a la contaminación del aire, basada en el tanto por ciento en peso de sulfato retenido en las composiciones anteriores:

5



5.7.73.

5.7.73.

	<u>XXI</u>	<u>XXII</u>	<u>XXIII</u>	<u>XXIV</u>	<u>XXV</u>	<u>XXVI</u>
SO ₂ en la carga (% en peso)	0,38	0,38	0,39	0,78	1,23	1,18
SO ₂ retenido en el vidrio (% en peso)	0,31	0,36	0,32	0,46	0,50	0,46
SO ₂ desprendido (% en peso)	0,07	0,02	0,07	0,32	0,73	0,72
% de SO ₂ retenido en el vidrio	81,6	94,7	82,1	59,0	40,7	39,0
% de SO ₂ desprendido	18,4	5,3	17,9	41,0	59,3	61,0





La presente solicitud que corresponde a las presentada en los Estados Unidos de América, el 26 de Julio de 1972, bajo el N^o 275.127 y 3 de Abril de 1973, bajo el N^o 347.510, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1^a.- Un método mejorado de fundir ingredientes de carga para vidrio y formar vidrio plano, en el que se añade torta de sal (sulfato de sodio) a los ingredientes de carga de vidrio con el fin de disolver la espuma de sílice que se forma sobre la superficie de la masa fundida, en el que la mejora comprende:

25

19:7.73

- 67 -



24

a) añadir menos de 25 kilogramos de torta de sal de (sulfato de sodio) por 1000 kilogramos de arena a los ingredientes de la carga, b) fundir los ingredientes de la carga, enfriarlos después y formar la masa fundida para formar vidrio plano que tiene la composición siguiente:

	<u>Componente</u>	<u>Tanto por ciento en peso referido a óxido</u>
10	SiO ₂	70 - 73,3
	Na ₂	15,5 - 19,0
	CaO	5,5 - 7,7
	MgO	3,5 - 4,9
	Al ₂ O ₃	0,1 - 1,5
15	Fe ₂ O ₃	0,03 - 0,7
	K ₂ O	0 - 0,5
	SO ₃	0,2 - 0,5

en la que al menos el 60 por ciento del SO₃ que se añade al vidrio en forma de torta de sal (sulfato de sodio) y desperdicios de vidrio, queda retenido en el vidrio plano.

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que al menos el 80 por ciento del SO₃ añadido a los ingredientes de carga del vidrio en forma de des



24 JUL 1973

perdicios de vidrio y torta de sal (sulfato de sodio) queda retenido en el artículo de vidrio plano.

3ª.- UN METODO MEJORADO DE FUNDIR INGREDIENTES DE CARGA PARA VIDRIO Y FORMAR VIDRIO PLANO.

5

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid,

P.A. 24 JUL 1973

[Handwritten signature]
FOLIO 69

19.7.73
MCM

[Handwritten signature]



LEYENDAS DE LOS DIBUJOS

FIGURAS 1 y 2.-

En ordenadas se representa la tensión de centro en milimicras por mm. En abscisas el tiempo de intercambio iónico en horas.

FIGURAS 3 y 4

En ordenadas se representa la profundidad de la capa de compresión en micras. En abscisas el tiempo de intercambio iónico en horas.

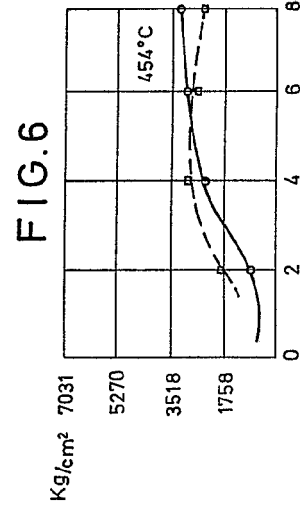
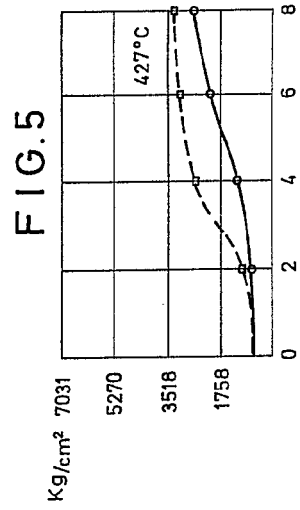
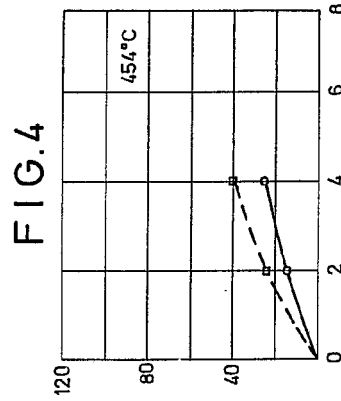
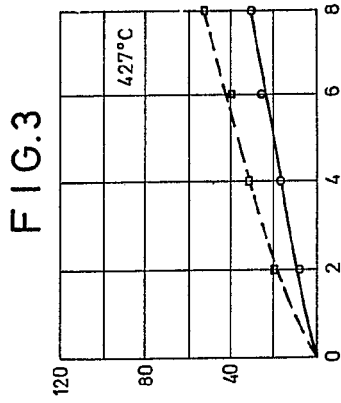
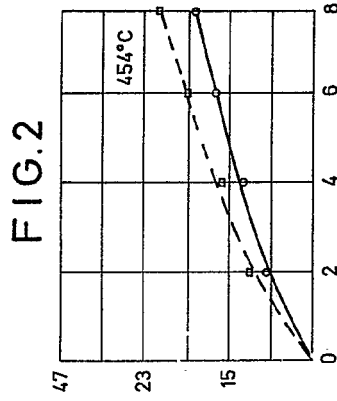
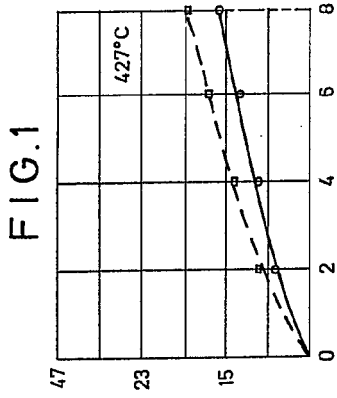
FIGURAS 5 y 6.-

En ordenadas se representa el modulo de ruptura en kilogramos por (centímetros)². En abscisas se representa el tiempo de intercambio iónico en horas.

En todas estas figuras 1 a 6 la línea de trazo discontinua se refiere a un vidrio del invento y la línea de trazo continuo a un vidrio laminado comercial.

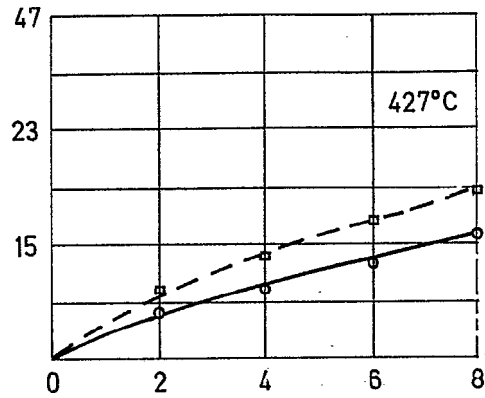
FIGURAS 7

En ordenadas se representa el logaritmo de la viscosidad. En abscisas se representa la temperatura en grados C. la línea de trazo discontinuo se refiere a un vidrio. Float comercial mientras que la línea continua se refiere a un vidrio del invento (el del Ejemplo 5). Las temperaturas indicadas en el interior del diagrama se refieren a la fase líquida.



Handwritten signature

FIG.1

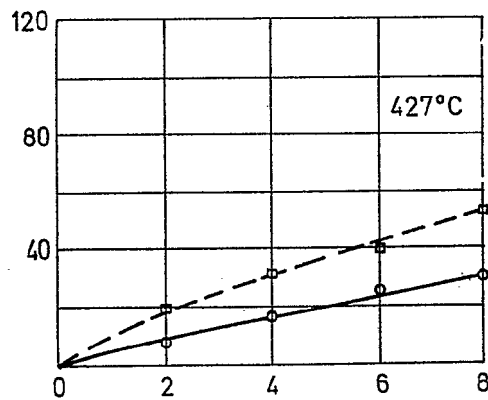


47

23

15

FIG.3

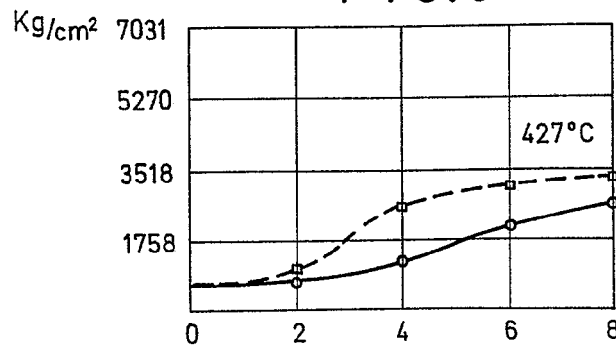


120

80

40

FIG.5



Kg/cm² 7031

5270

5270

3518

3518

1758

1758

FIG.2

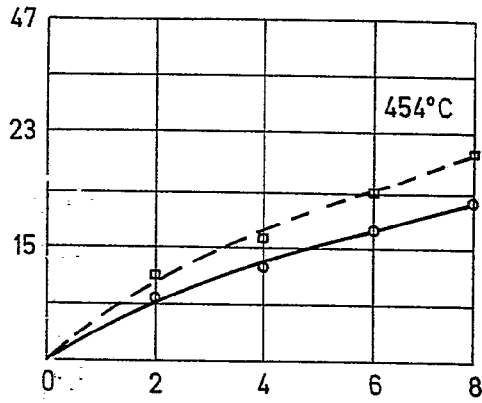


FIG.4

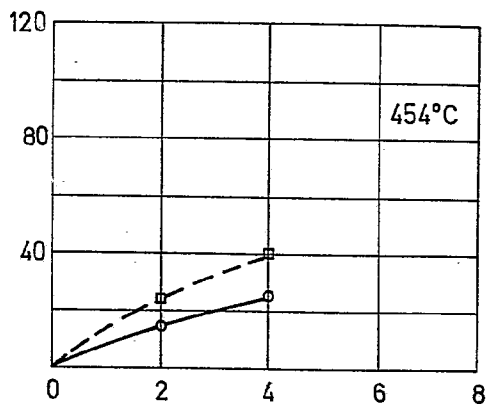
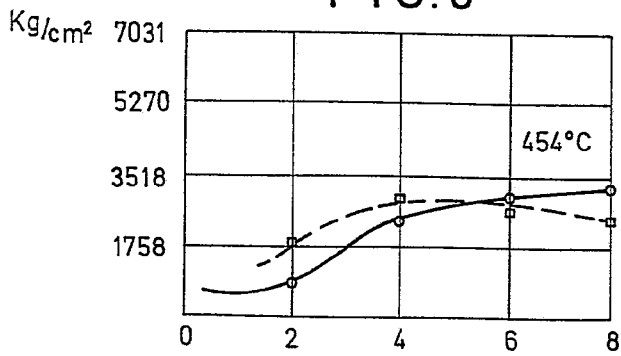


FIG.6



Handwritten signature

II/II

EPG INDUSTRIES, INC.

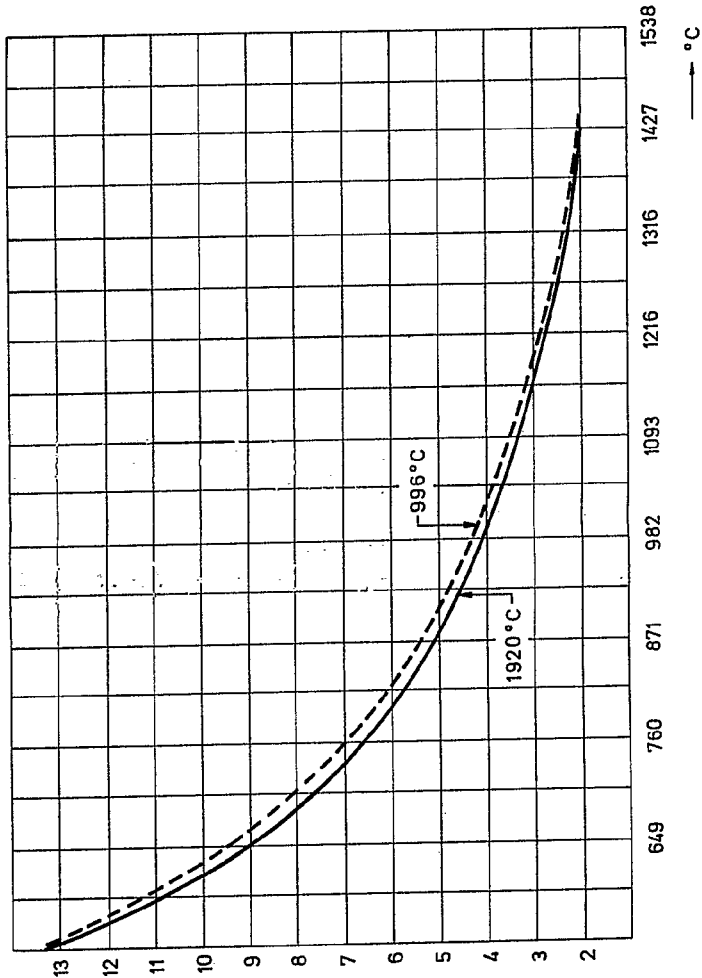


FIG.7

Arde

Curve

FIG. 7

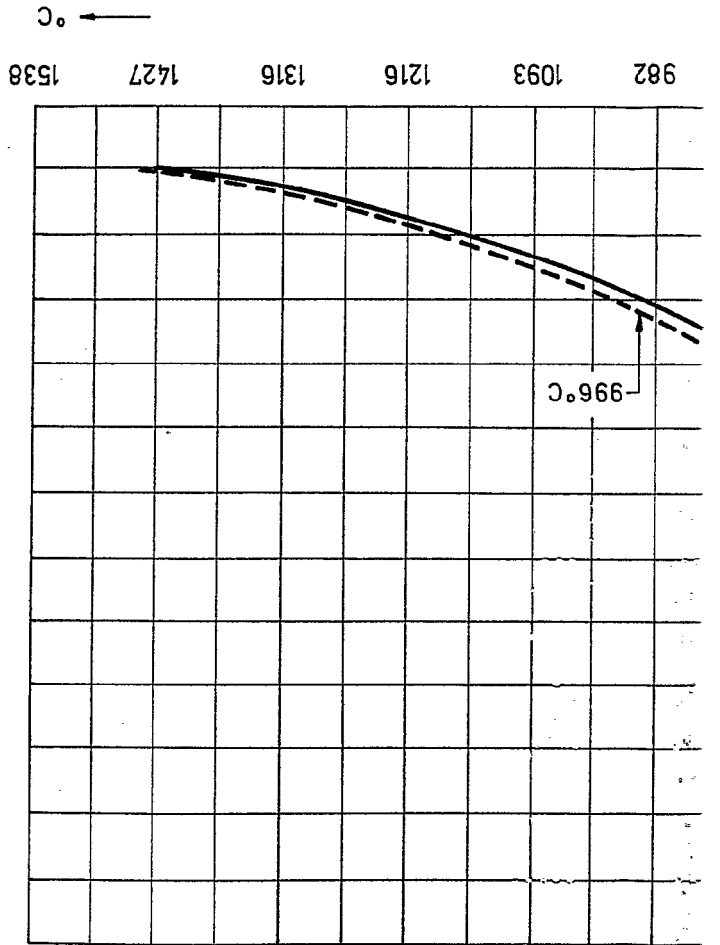


FIG. 7

