



10 ES

11

21

469850

10 A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

FECHA DE PRESENTACION

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
21153/77	19 mayo 1977	Inglaterra
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C03 B	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PERLAS DE VIDRIO CELULADAS".		
71 SOLICITANTE (S)		
BFG GLASSGROUP		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Paris (Francia) Rue Caumartin 43		
72 INVENTOR (ES)		
D. Pierre TAUPIN; D. Michel GLINEUR y D. Jean FLOREAN		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. Ignacio PONTI GRAU		

Esta invención se refiere a un procedimiento para fabricación de perlas de vidrio expansionado, en el que una mezcla que comprende partículas de vidrio y un agente celulante es conformada en nódulos y la mezcla nodular es tratada térmicamente para producir el desprendimiento del gas del agente celulante y la fusión de las partículas de vidrio, a continuación de lo cual las perlas de vidrio embriónicas resultantes son enfriadas hasta una condición rígida.

Son conocidos diversos procedimientos para producir perlas de vidrio expansionado.

Uno de tales procedimientos se inicia a partir de un gel desmenuzado, compuesto de formadores de vidrio y un agente celulante. Las porciones individuales del agente desmenuzado son alimentadas a un horno en el que las partículas son calentadas hasta una elevada temperatura. Los materiales utilizados y las condiciones de tratamiento son tales que tales porciones resultan convertidas en microesferas de vidrio. Existe en la industria una necesidad de perlas de vidrio expansionado de diversas propiedades físicas para varios propósitos. Para algunos de tales propósitos dichas microesferas de vidrio no son adecuadas. Existe una necesidad de perlas que tengan características diferentes.

Hay en particular una importante demanda de perlas de vidrio expansionado que sean de estructura multicelular, con una baja densidad a granel y que al mismo tiempo tengan una baja permeabilidad al agua.

Un método conocido para fabricar perlas de vidrio multicelulares implica mezclar vidrio pulverizado con un ma-

terial gasificador, por ejemplo, un carbón finamente dividido, y flamear la mezcla hasta hacer que el vidrio se ablande. El vidrio ablandado se solidifica en una estructura monolítica que contiene huecos cerrados, formados mediante la expansión del vidrio. Para obtener gránulos o perlas de vidrio expansionado, este producto ha de ser machacado.

El procedimiento anterior no es adecuado para producir económicamente perlas de vidrio expansionado de un tamaño predeterminado o de una gama de tamaños. Después de machacar el producto de vidrio expansionado, los gránulos han de ser medidos en cuanto a su tamaño para extraer una fracción de los gránulos de una gama de tamaño apropiada, y el producto granulado, cualquiera que sea el tamaño del grano, no tiene propiedades satisfactorias para diversos usos industriales. Los gránulos son de forma irregular y de resistencias ampliamente variables. Su permeabilidad al agua no es satisfactoria.

Se ha propuesto producir perlas de vidrio celulares formando bolitas o nódulos a partir de una composición que incorpora vidrio molido y material carbonáceo y flamear las bolitas bajo condiciones que son controladas de manera que en una primera fase se retira carbón de las capas superficiales de las bolitas o nódulos antes de que tenga lugar la sinterización del vidrio. En una segunda fase, las bolitas o nódulos son calentados hasta una temperatura más elevada para quemar carbón dentro de ellas y realizar la celulización. El objeto del control de tratamiento del calor es formar perlas de vidrio que tienen pieles exteriores de vi-

drío no celulado, lo cual hace que dichas perlas de vidrio sean substancialmente impermeables a la humedad. Por lo tanto, la segunda fase del tratamiento térmico no ha de producir la ruptura de la continuidad de la piel exterior de vidrio, formada en la primera fase. En la práctica, este control es difícil de conseguir. Las perlas resultantes tienen una densidad a granel que es demasiado elevada para ciertos propósitos industriales.

Otra propuesta para formar perlas de vidrio expandido implica mezclar partículas de vidrio con una solución acuosa de una solución de silicato de metal alcalino y un agente celulante orgánico, para formar una pasta que es luego conformada en partículas como preparación a ser flameadas para ser convertidas en perlas de vidrio expandido. Se han propuesto diversos aditivos para alterar la viscosidad del medio inicial, a fin de que el mismo sea manejable más fácilmente. Como con todos los otros procedimientos de la misma clase hay en este procedimiento particular un gran número de factores diferentes que afectan las propiedades de las perlas resultantes. No existen enseñanzas de como obtener perlas que tengan una baja densidad a granel y una baja permeabilidad al agua.

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mediante el cual se pueden preparar perlas de vidrio expandido de estructura multicelular, baja densidad a granel y baja permeabilidad al agua, de manera fácil y de forma que se puede reproducir a escala industrial.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para fabricar perlas de vidrio expansionado, en el que una mezcla que comprende partículas de vidrio y un agente celulante es conformada en nódulos y subsiguientemente tratada térmicamente para producir la fusión del vidrio y el desprendimiento del gas del agente celulante, para formar perlas de vidrio celuladas que son luego enfriadas hasta una condición rígida, caracterizado porque la naturaleza del agente celulante es seleccionada de manera que durante el tratamiento térmico las fuerzas de expansión debidas a desprendimiento de gas del agente son generadas completa o principalmente mientras la viscosidad del vidrio está dentro de la gama de  $10^{6,5}$  hasta  $10^{8,5}$  poises y porque la cantidad de agente celulante utilizado, la temperatura máxima del horno (mencionado en lo que sigue como "horno celulante") en el que se produce la celulización (cuyo máximo no está por encima de la temperatura correspondiente a una viscosidad del vidrio de  $10^{5,5}$  poises), y el tiempo de residencia de las perlas en tal horno son seleccionados de una manera tal que las perlas que salen del horno están llenas de células y las perlas enfriadas tienen una densidad a granel de no más de  $0,5 \text{ g/cm}^3$  y una permeabilidad al agua de menos de un 15% en volúmen, determinado por las pruebas de inmersión que se mencionarán más adelante.

Este procedimiento hace posible producir de forma fácil perlas multicelulares de baja densidad a granel y baja permeabilidad al agua. Este procedimiento implica un número de características que en conjunto contribuyen a este

resultado. Resumiendo, estas características se refieren a (a) la naturaleza y cantidad del agente celulante, (b) la temperatura del horno y (c) la duración del tratamiento térmico.

5                   Con respecto a la característica (a), la naturaleza del agente resultante es elegida de manera que las fuerzas de expansión son generadas completa o principalmente mientras la viscosidad del vidrio está en la gama de  $10^{6,5}$  hasta  $10^{8,5}$  poises. La cantidad mínima de agente celulante  
10   dato requerido para conseguir los resultados específicos, puede ser determinado fácilmente mediante pruebas. Hay generalmente una substancial generación de gas en exceso de la que puede quedar atrapada en el vidrio fundido a la temperatura de tratamiento y en el tiempo empleado. Ventajosamente,  
15   el agente celulante es seleccionado de manera que se produce el desprendimiento de gas del mismo, completa o principalmente cuando el vidrio tiene una viscosidad por debajo de  $10^{7,65}$  poises. Este factor contribuye a la formación de perlas de la estructura requerida.

20                   En procedimientos preferidos, el agente celulante es seleccionado de manera que el desprendimiento de gas del mismo se produce completa o principalmente después de que la mayoría, y preferiblemente todas o substancialmente todas las partículas de gas mezcladas con el mismo, hayan alcanzado una temperatura de sinterización. Esta condición  
25   favorece una distribución celular muy uniforme. La temperatura de sinterización depende de la composición del vidrio. Cuando se usan partículas de vidrio sodocálcico ordinario,

como es preferido, la sinterización se efectúa preferiblemente a una temperatura por debajo de  $680^{\circ}\text{C}$ , y más preferiblemente en la gama de  $600^{\circ}$  hasta  $650^{\circ}\text{C}$ .

Con respecto a la característica (b), la temperatura del horno no debe exceder de la correspondiente a una viscosidad del vidrio de  $10^{5,5}$  poises. Esto asegura que las perlas no se sobrecalentarán de manera que el vidrio expandido no pueda formarse en perlas de la estructura requerida. El horno puede estar a cualquier temperatura por debajo de esta temperatura máxima, siempre que sea adecuada para fundir partículas de vidrio en el tiempo disponible. Preferiblemente la temperatura del horno está dentro de la gama que corresponde a una viscosidad de vidrio de  $10^{5,5}$  hasta  $10^{7,5}$  poises. Esta gama de temperatura del horno es suficiente, con tiempos de estancia muy cortos en el horno, para conseguir el resultado de que las fuerzas de expansión debidas al desprendimiento del gas del agente celulante, sean generadas completa o principalmente mientras la viscosidad del vidrio está dentro de la gama de  $10^{6,5}$  hasta  $10^{8,5}$  poises. Generalmente la temperatura del horno será tanto menor cuanto mayor sea el tamaño de las perlas.

Con respecto a la característica (c), por ejemplo, la duración del tratamiento térmico, si las perlas permanecen en el horno durante un periodo demasiado largo, el vidrio será llevado hasta una viscosidad que es demasiado baja para formar perlas de la estructura celular requerida y que contengan gas atrapado. Por otra parte, si el periodo de calentamiento en el horno es demasiado corto, habrá una ce-

lulización insuficiente, y las perlas enfriadas tendrán una densidad a granel en exceso del máximo permitido de  $0,5 \text{ g/cm}^3$ . Un tiempo de estancia apropiado de las perlas dentro del horno se puede determinar fácilmente mediante ensayos.

5                    Generalmente, el tiempo de permanencia será tanto más corto cuanto menor sea el tamaño de las perlas.

                  A título de ejemplo de temperatura del horno y tiempos de permanencia para perlas de diferentes tamaños, para perlas por debajo de 3 mm de tamaño la temperatura del  
10                    horno puede ser de entre  $810^\circ$  y  $820^\circ\text{C}$ , con una permanencia 2-3 minutos, y para perlas de un tamaño mayor de 3 mm la temperatura puede ser de entre  $780^\circ$  y  $800^\circ\text{C}$ , con un tiempo de permanencia de 7 hasta 10 minutos. La adopción de estas condiciones es favorable para reconciliar una temperatura  
15                    de horno relativamente elevada, que promueve una rápida celulización, con la necesidad de mantener el periodo de tratamiento de las perlas en el horno lo suficientemente corto para asegurar que las perlas acabadas tengan el requisito de baja permeabilidad.

20                    El procedimiento de acuerdo con la invención permite conseguir una densidad a granel inferior a  $0,5 \text{ g/cm}^3$  para perlas de un tamaño por debajo de 3 mm, y por debajo de 0,2 y hasta por debajo de  $0,15 \text{ g/cm}^3$  para perlas por encima de un tamaño de 3 mm.

25                    Las perlas producidas mediante procedimientos según la invención tienen una baja permeabilidad al agua. Esto se atribuye a una clase de estructura cerrada, sin la necesidad de tener que hacer uso de una piel de superficie de

vidrio no celular.

Sin embargo hay que entender que no es necesario que las superficies de las perlas estén libres de picados. Una configuración de superficie con picados está, de hecho, asociada con perlas de estructura completamente celularada.

Es notorio que el empleo en exceso del agente celulante no es incompatible con el objeto de producir perlas que tienen una baja permeabilidad al agua. Las dos condiciones son, de hecho, compatibles siempre que el calentamiento de las perlas esté limitado tal como se ha especificado anteriormente, de manera que la viscosidad del vidrio permanezca lo suficientemente elevada para que el vidrio se conforme por sí mismo en la estructura requerida, a pesar del escape del gas. Mediante una selección apropiada de la temperatura del horno y el tiempo de permanencia de las perlas dentro del mismo, el escape del gas de las perlas se puede mantener bajo, y al mismo tiempo se puede asegurar la celulización del vidrio aun dentro del núcleo de las perlas individuales. Una consideración importante a ser tenida en cuenta es que, generalmente, las perlas no deben alcanzar su temperatura de equilibrio durante el tratamiento por calor para la temperatura y tiempo de permanencia seleccionados.

De preferencia, el agente celulante está inicialmente en forma de partícula dentro de los nódulos. Preferiblemente las partículas del agente celulante son aproximadamente de la misma gama de tamaño que las partículas de vidrio.

Mientras que la consecución de los resultados requeridos no depende de la selección de un agente celulante particular, se otorga preferencia a los agentes celulantes inorgánicos y en particular a sales metálicas inorgánicas.

5 Ventajosamente, el agente celulante comprende un compuesto que se descompone para dar lugar al desprendimiento de gas. Se ha comprobado que los agentes celulantes en esta categoría son los más satisfactorios.

En procedimientos particularmente importantes de  
10 acuerdo con la invención, se utiliza carbonato de calcio como agente celulante. Se ha comprobado que este agente celulante tiene propiedades particularmente buenas para el propósito del procedimiento. El carbonato de calcio es utilizado preferiblemente en una cantidad de 1,7 hasta 2,7% en peso  
15 (más preferiblemente de 1,9 hasta 2,2% en peso) basado en el peso del vidrio.

Quando se utiliza una sal inorgánica que no sea carbonato de calcio, la cantidad empleada, evaluada en términos del desprendimiento del gas durante el tratamiento térmico, es preferiblemente equivalente al menos a un 1,5% del carbonato de calcio basado en el peso del vidrio. Generalmente esto produce el exceso deseable en el desprendimiento del gas.

La invención incluye procedimientos en los que se  
25 hace uso de un agente celulante que, mediante el tratamiento térmico, entra en una reacción que da lugar al desprendimiento del gas. Los nitruros metálicos tales como nitruro sódico y nitruro potásico son ejemplos de agentes celulantes

que pueden ser empleados, pero los mismos no son tan favorables como el calcio, no sólo teniendo en cuenta su coste. En otro ejemplo, se hace uso de carbono como agente celulante. En otros ejemplos, se utiliza un agente celulante que comprende una combinación de carbono y un sulfato que, al calentarse, oxida el carbón a  $\text{CO}_2$ , o una combinación de un carbóxido metálico y un óxido metálico que reacciona en la gama de temperaturas apropiada con desprendimiento de  $\text{CO}_2$ . Un agente celulante que puede ser usado junto con partículas de un vidrio altamente fusible comprende una combinación de carburo de silicón y óxido de estaño.

Tal como se ha mencionado anteriormente, es preferible utilizar vidrio sodocálcico ordinario, pero la invención incluye procedimientos, tales como los definidos anteriormente, en los que se emplean otros tipos de vidrio. Es conveniente formar las partículas iniciales de vidrio machacando vidrio de desperdicio. El machacado o una o más fases del mismo pueden efectuarse sobre una mezcla de vidrio con partículas o trozos del agente celulante. Si bien esto tiene por resultado generalmente partículas finales de agente celulante menores que las partículas de vidrio, esto es aceptable.

En ciertos procedimientos de acuerdo con la invención, las partículas de vidrio tienen una superficie específica de al menos  $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Este es otro factor que ayuda en la formación de perlas de la estructura requerida en un corto periodo y con un consumo de calor relativamente bajo.

Preferiblemente, los nódulos iniciales contienen partículas de vidrio y un agente celulante en partículas, y se emplea agua como el único medio para hacer que tales ingredientes en partículas se adhieran en forma de nódulo. Tal mezcla de partida puede ser preparada muy fácilmente a bajo costo. Se ha comprobado que si se confía en el agua para conseguir la coherencia inicial del material de partida en partículas en forma de nódulo, esto no da lugar a dificultades en el tratamiento de los nódulos. Por el contrario, la ausencia de un ligador residual después de la evaporación del agua, lleva a la conversión de los nódulos en una estructura completamente celulada y de peso ligero. Además, el consumo de energía térmica para formar las perlas resulta ser inferior.

La cantidad de agua en la mezcla inicial debe ser elegida cuidadosamente, de manera que el agua pueda unir las partículas de la mezcla en nódulos suficientemente cohesivos. Ventajosamente, la mezcla a partir de la cual se forman los inicialmente nódulos, es de una consistencia tal que tiende a formar nódulos por segregación natural cuando es alimentada a un disco rotativo de formación de pastillas de moldeo y se hace uso de esta tendencia a la segregación para formar tales nódulos.

Preferiblemente, la mezcla inicial contiene de un 10 hasta un 20% en peso de agua basado en el peso total de la mezcla. Para la mayoría de las mezclas la proporción más adecuada de agua está dentro de esta gama.

Como guía para la preparación de la mezcla inicial

con propiedades adecuadas, las mezclas que han proporcionado buenos resultados tienen una consistencia tal que los nódulos iniciales de la mezcla, formados por la segregación natural sin presión de moldeo y aproximadamente de 2 mm de diámetro, mostraron, después de secos, una proporción de roturas de aproximadamente un 50% cuando se dejaron caer libremente sobre una superficie firme y dura desde una altura de 10 cm. En modo alguno es crítico que los nódulos deban satisfacer este ensayo, pero es al menos útil para evaluar si la mezcla inicial tiene una proporción apropiada de agua y por tanto una consistencia adecuada.

En ciertos procedimientos preferidos de acuerdo con la invención las perlas son mantenidas en contacto rodante mútuo durante su tratamiento en el horno de celulización.

Este contacto rodante favorece la producción de perlas bien conformadas y puede reducir el grado de formación de picados superficiales en las perlas. El contacto rodante puede ser efectuado fácilmente empleando un horno rotativo. El movimiento rotativo evita la adherencia mútua de las perlas, pero, si se desea se pueden mezclar con los nódulos partículas de materiales tales como el feldespató, que permanecen sólidos a la máxima temperatura alcanzada.

En otros procedimientos ventajosos, las perlas son calentadas en condición libre en un chorro de gas caliente dentro del horno de celulización. Esta forma de sostener las perlas en un movimiento relativamente libre durante la celulización también proporciona unos buenos resultados. A

modo de ejemplo, el horno de celulización puede ser un horno vertical en el que un chorro de gas caliente se eleva continuamente y lleva los nódulos hacia arriba dentro del horno durante su expansión y luego a través de una abertura de salida en la parte superior del horno desde la cual las perlas pueden ser portadas por los gases de salida hasta la zona de celulización.

El tratamiento de la mezcla que comprende partículas de vidrio y el agente celulante, se realiza preferentemente en dos fases distintas. En la primera de tales fases los nódulos, si bien están libres de un contacto de rozamiento entre sí, son calentados suficientemente hasta producir la sinterización de las partículas de vidrio pero insuficientemente para producir la expansión de tales nódulos. En la segunda fase, los nódulos de la mezcla que han sido tratados en la primera etapa son calentados en el horno de celulización, mientras tienen un movimiento relativamente libre, hasta una temperatura más elevada para permitir que tenga lugar la celulización, teniendo dicho horno una temperatura máxima que no excede de una temperatura correspondiente a una viscosidad del vidrio de  $10^{5,5}$  poises. Preferiblemente la temperatura del horno de celulización está dentro de la gama que corresponde a una gama de viscosidad del vidrio de  $10^{5,5}$  hasta  $10^{7,5}$  poises tal como se ha mencionado anteriormente. La primera fase de calentamiento es realizada preferentemente en un horno mantenido a una temperatura substancialmente constante y de esta manera la curva del calentamiento es substancialmente la misma para to-

dos los nódulos. Por ejemplo, los nódulos son conducidos sobre un transportador, por ejemplo una banda sin fin, a través de un horno de túnel a una temperatura comprendida en una gama correspondiente a una viscosidad del vidrio de 5  $10^{7,65}$  hasta  $10^{11}$  poises (y preferiblemente  $10^{8,5}$  hasta  $10^{11,0}$  poises). Dentro de esta gama se puede efectuar una buena sinterización, y ésta puede ocurrir usualmente con los nódulos en ligero contacto mutuo.

El anterior tratamiento térmico en dos fases se 10 recomienda porque el mismo permite que se realicen las ventajas atribuibles al contacto rodante entre las perlas embrionarias durante el periodo en que las mismas están a su temperatura más elevada, sin someter los nódulos formados inicialmente a unas posibles fuerzas rompedoras durante el 15 periodo anterior a la sinterización cuando las mismas son relativamente frágiles.

En ciertos procedimientos de acuerdo con la invención, las perlas son recocidas después de dejar el horno de celulización. El recocido implica un enfriado controlado de 20 las perlas de vidrio a través de la gama de transformación. El recocido evita el riesgo de fisuras de las perlas debido a distribuciones de tensiones perjudiciales. El recocido tiene lugar preferiblemente mientras las perlas son conducidas a través de un horno de túnel mediante un transportador. El gradiente de temperatura a lo largo del túnel puede 25 ser controlado en relación con la velocidad de movimiento de las perlas a través del mismo para establecer así una curva de enfriado adecuada para las perlas.

En algunos procedimientos de acuerdo con la invención, las perlas son enfriadas o dejadas enfriarse muy rápidamente a continuación de la celulización en el horno. En otras palabras, las perlas no son recocidas.

5           La decisión de si el recocido ha de efectuarse o no en un caso determinado debe tener en cuenta los tamaños de las perlas. Si las perlas son suficientemente pequeñas, el enfriado a través de la gama de transformación del vidrio puede ser efectuado muy rápidamente sin que ocurran gradientes de temperatura perjudicialmente altos dentro de las perlas. La omisión de un tratamiento de recocido puede ser aceptada frecuentemente, en particular cuando se forman perlas de vidrio expansionado de un tamaño de 3 mm o menos.

10           La invención incluye procedimientos en los que la mezcla inicial que comprende partículas de vidrio y un agente celulante es conformada en nódulos completa o principalmente dentro de la gama de tamaños de 1,5 hasta 15 mm. Los nódulos de estos tamaños pueden ser formados muy fácilmente.

20           Los procedimientos de acuerdo con la invención pueden ser empleados para formar perlas de vidrio celuladas de diversos tamaños. Tal como ya se ha indicado, los tamaños de las perlas celuladas depende ampliamente de los tamaños de los nódulos al principio de la fase de expansión del tratamiento térmico.

25           Para formar perlas celuladas por encima de 3 mm de diámetro, es muy adecuado con formar la mezcla inicial que comprende partículas de vidrio y un agente celulante, en nódulos.

dulos de casi la mitad de los tamaños de perlas requeridos y utilizar estos nódulos como materia prima para alimentar el horno o los hornos en los que las partículas de vidrio de los nódulos individuales son sinterizados primeramente y luego conformados en perlas de vidrio expansionado. Los nódulos formados inicialmente pueden ser secados si se desea antes de introducir los mismos dentro del horno o dentro del primer horno si se emplea más de uno.

La invención incluye procedimientos en los que con anterioridad al tratamiento térmico y/o entre las fases de sinterización y celulación de dicho tratamiento térmico los nódulos son sometidos a machacado. Cuando se introduce una fase de machacado, la mezcla de partida húmeda, de partículas de vidrio y agente celulante puede ser conformada en nódulos mayores que los que serían requeridos de otra forma. De esta manera se elimina cualquier problema asociado con la conformación de la mezcla inicial húmeda en nódulos de tamaños muy pequeños. Este procedimiento es particularmente ventajoso para formar perlas de vidrio celuladas por debajo de 3 mm de tamaño. En ciertas realizaciones los nódulos formados inicialmente a partir de la mezcla son secados y machacados para reducir sus tamaños, y los nódulos más pequeños son utilizados como materia prima en el tratamiento térmico. En otras realizaciones, los nódulos formados inicialmente a partir de la mezcla son sometidos a una primera fase de tratamiento térmico para producir la sinterización de las partículas de vidrio en nódulos individuales, estos nódulos son luego machacados para formar nódulos de menor ta-

maño y estos nódulos más pequeños son sometidos a una segunda fase de tratamiento térmico para efectuar la expansión. Al adoptar cualquiera de estos procedimientos, es posible producir fácilmente perlas de vidrio expansionado de  
5 tamaños muy pequeños, por ejemplo, perlas en la gama de tamaños de 0,5 hasta 3 mm. Naturalmente, los diferentes procedimientos pueden ser combinados mediante la introducción de una fase de secado y machacado con anterioridad a la fase de tratamiento térmico y otra fase de machacado entre  
10 aquel tratamiento y la segunda fase del tratamiento térmico.

Cualquiera de los procedimientos alternativos de machacado con anterioridad o después de la sinterización proporciona ventajas sobre el otro. El machacado con anterioridad a la sinterización conduce a una economía de calor,  
15 ya que las pérdidas térmicas entre las fases de sinterización y expansión pueden ser nulas o al menos muy pequeñas. El machacado de los nódulos sin sinterizar requiere menos energía que el machacado después de la sinterización y para un consumo de energía determinado, la tasa de producción puede ser más elevada. En adición, las fases de expansión y  
20 sinterización pueden ser efectuadas en el mismo horno. Tal combinación de las dos fases de calentamiento tiende a ser más viable si los nódulos son de pequeños tamaños, por ejemplo de 3 mm o menos.

25 Pero al retrasar el machacado hasta después de la sinterización resultan los importantes beneficios de una mayor cohesividad impartida a los nódulos mediante la operación de sinterización, haciendo que los mismos sean más

fáciles de manejar bajo condiciones de tratamiento en masa. Otra importante ventaja de este procedimiento es que, debido a los mayores tamaños de los nódulos con anterioridad a la fase de sinterización o durante la misma, existe una menor tendencia a que estos nódulos se peguen entre sí durante esta parte del procedimiento. Cuando se adopta este procedimiento alterno, las pérdidas de calor de los nódulos después de la sinterización no han de ser muy grandes. No es necesario que los nódulos sinterizados sean enfriados hasta la temperatura ambiente antes de que sean machacados. El machacado se puede efectuar preferiblemente mientras los nódulos están a una temperatura elevada, por ejemplo, en la gama de 250 a 300°C.

Ventajosamente, el machacado es efectuado después de la sinterización y de un rápido enfriado, lo que induce a la rotura o fisura de los nódulos sinterizados y hace que resulte más fácil la fase de machacado. Debido a la introducción de una fase de machacado, los nódulos sinterizados sometidos al tratamiento de expansión serán frecuentemente de forma menos regular, en particular menos redonda de lo que serían en otro caso. Teniendo en cuenta este hecho, es recomendable calentar las perlas hasta una temperatura suficientemente elevada en el horno de expansión para favorecer el redondeado de las perlas mediante el flujo de vidrio fundido.

Cuando se hacen pequeñas perlas es ventajoso el uso de una elevada temperatura de expansión para favorecer un producto de baja densidad a granel.

Cuando se efectúa una fase de machacado de los nódulos, es preferible que en ella se forme un material de alimentación que comprende nódulos completa o principalmente por debajo de 1,5 mm de tamaño, por ejemplo en la gama de 0,25 hasta 1,5 mm. A partir de tales nódulos más pequeños, se puede formar perlas de vidrio en la gama de tamaños de 0,5 hasta 3 mm mediante tratamiento térmico. Tales perlas pueden tener, por ejemplo, una densidad a granel de 0,28 hasta 0,47 kg/litro.

Si se desea producir en un procedimiento determinado perlas de vidrio que sean exclusivamente de una pequeña gama predeterminada de tamaños, por ejemplo, una gama que comprende los tamaños de 0,5 hasta 3 mm antes mencionada, el producto machacado puede ser tamizado para retirar los nódulos de tamaños no adecuados y los mismos pueden ser reciclados, si resulta apropiado.

Las perlas de vidrio celuladas producidas mediante los procedimientos de acuerdo con la invención, son útiles para diversos propósitos industriales, por ejemplo como relleno en cuerpos moldeados de resinas sintéticas y otros materiales y en hormigón. Esto se refiere a las perlas de ambas categorías de tamaño menor y mayor antes mencionadas, es decir, por encima y por debajo de 3 mm de tamaño. El procedimiento produce perlas de forma redondeada, que se aproximan usualmente a una forma esférica. Esta forma redondeada es ventajosa cuando se utilizan perlas como relleno en hormigón u otra matriz, ya que hace más fácil que se consiga una buena distribución de las perlas por todo el material

de la matriz.

Las perlas de vidrio multicelulares obtenidas de acuerdo con la invención se caracterizan porque están densamente pobladas de células y tiene una densidad a granel de menos de 0,5 y preferiblemente menos de 0,2 g/cm<sup>3</sup>, y hasta menos de 0,15 g/cm<sup>3</sup> cuando el tamaño de las perlas es por encima de 3 mm.

Las características anteriores de las perlas y las características preferidas de las mismas que se mencionarán seguidamente, son características que se encuentran en las perlas fabricadas mediante un procedimiento comprendido dentro de la amplitud de alcance de la invención, tal como se ha definido anteriormente, o mediante un procedimiento que tiene una o varias de las características preferidas que se han descrito.

Preferiblemente, las perlas de vidrio celuladas de acuerdo con la invención tienen una permeabilidad baja, tal que las mismas absorben menos de un 15% y preferiblemente menos de un 10% por volumen de agua cuando son sumergidas en agua a temperatura ambiente durante un periodo de 24 horas.

Un producto particularmente preferido de acuerdo con la invención comprende perlas de vidrio celuladas que tienen una densidad a granel de menos de 0,5 g/cm<sup>3</sup> y una permeabilidad al agua tal que las mismas absorben menos de un 15%, y preferiblemente menos de un 10% en volumen, de agua, cuando son sumergidas en agua a temperatura ambiente durante 24 horas y/o absorben menos de 0,25% cuando son

dejadas durante 24 horas en una atmósfera de 99% de humedad relativa.

Ciertas perlas particularmente ventajosas de acuerdo con la invención, se caracterizan por la presencia de células relativamente grandes y pequeñas, siendo los volúmenes promedio de las células relativamente grandes, muchas veces los volúmenes promedio de las relativamente pequeñas, siendo tal la distribución de las células, que las menores están distribuidas por todo el volumen de las porciones de vidrio que constituye las paredes que separan las células mayores.

La figura 1 de los dibujos anexos es una representación conseguida con la ayuda de un microscopio electrónico, aumentado X100, de la estructura interior de una perla de vidrio celulada de acuerdo con la presente invención, en la gama de tamaño de 8 hasta 16 mm. Se apreciará que hay una distribución de células grandes separadas por porciones de paredes que están pobladas también con microcélulas. La perla es representativa de las que tienen las características estructurales especificadas antes. Una hornada de perlas tales como las representadas en el dibujo fue ensayada y se comprobó que tenían una densidad a granel de menos de un 15% por volumen determinado por el ensayo de inmersión especificado.

Los siguientes son ejemplos de un procedimiento de acuerdo con la invención.

#### EJEMPLO 1

Se mezcla vidrio sodocálcico machacado, con un

tamaño medio de grano de 6 micras y una superficie específica de  $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$ , con piedra caliza machacada que tenían un tamaño medio de grano de 4 micras en una cantidad de 2,1% basado en el peso del vidrio, más agua en una cantidad de  
5 aproximadamente un 10% en peso basado en el peso agregado del vidrio y la piedra caliza.

La composición fue mezclada concienzudamente y con la misma se conformó nódulos alimentándola a un disco giratorio formador de pastillas de moldeo. Los nódulos que  
10 salían del disco fueron distribuidos cuidadosamente en forma de una capa de un solo nódulo sobre una cinta de tela metálica, mediante la cual los nódulos de aproximadamente  
5 hasta 10 mm de tamaño fueron transportados a través de un horno de túnel, mantenido a una temperatura de 600 a  $650^\circ\text{C}$   
15 correspondiente a una viscosidad del vidrio de aproximadamente  $10^{10,5}$  y  $10^9$  poises. Los nódulos permanecieron en el horno durante 13 minutos. Durante un periodo inicial de unos  
10 minutos los nódulos se secaron y por aquel tiempo los nódulos habían sido llevados hasta la temperatura del horno.  
20 Consecuentemente, los nódulos permanecieron a aquella temperatura durante 2 o 3 minutos. Esto fue suficiente para hacer que las partículas de vidrio de las capas superficiales  
de los nódulos individuales resultasen sinterizados entre sí. La calidad de esta sinterización superficial es importante,  
25 ya que puede tener una influencia importante sobre las propiedades del producto final.

Estos nódulos sinterizados en la superficie fueron alimentados a un horno de tambor rotativo, mantenido a una

temperatura de 800°C (correspondiente a una viscosidad del vidrio de aproximadamente  $10^{6,2}$  poises). Los nódulos permanecieron en este horno durante 3 a 4 minutos. Durante este periodo de tiempo el giro continuo del tambor mantiene los

5 nódulos en contacto rodante mutuo. Las partículas de vidrio ablandadas y la piedra caliza se descomponen con el desprendimiento del  $\text{CO}_2$ , produciendo la celulización. Este desprendimiento del gas, iniciado principalmente cuando el vidrio tiene una viscosidad por debajo de  $10^{7,65}$  poises continúa

10 mientras la viscosidad del vidrio se reduce hasta casi  $10^{6,5}$  poises. Los nódulos resultaron convertidos en perlas de vidrio celulares de tamaños aproximadamente el doble de los tamaños de los nódulos iniciales, caracterizándose las perlas por una estructura de vidrio espumada, con células

15 distribuidas por todo el volumen de las perlas. Estas perlas fueron depositadas sobre un transportador de cinta metálico mediante el cual fueron conducidas a través de un horno de recocido en el que fueron reducidas hasta una temperatura de recocido (unos 500°C) y fueron mantenidas a esta

20 temperatura de 10 a 15 minutos. Las perlas fueron subsiguientemente enfriadas rápidamente hasta la temperatura ambiente. Las perlas formadas tenían una densidad a granel de entre 0,12 y 0,18 g/cm<sup>3</sup>.

Las perlas tenían una permeabilidad al agua muy

25 baja, tal como resulta evidente por el hecho de que después de estar sumergidas en agua a temperatura ambiente durante un periodo de 24 horas se comprobó que las perlas habían absorbido menos de un 7% en volumen de agua. La absorción del

agua después de la exposición de las perlas durante 24 horas en una atmósfera de una humedad relativa del 99% a 20°C fue menos de 0,25% en peso. La absorción de agua tiende a ser inferior en las perlas que tienen una densidad a granel situada en el extremo superior de la gama de densidades antes citada, y puede ser tan baja como un 3% por volumen y menos de 0,1% en peso, respectivamente, bajo las condiciones especificadas.

Las perlas tenían una resistencia al machacado en exceso de 15 kg, hasta para las perlas que tenían la menor densidad a granel.

Las perlas tenían consecuentemente propiedades que las hacían muy adecuadas para ser utilizadas como agregado al hacer bloques cerámicos o moldeados, o para ser utilizadas como material aislante térmicamente, por ejemplo en paredes huecas.

Se pueden efectuar numerosas modificaciones a las condiciones del procedimiento anterior, a pesar de lo cual se continúan produciendo perlas con una baja permeabilidad al agua y una baja densidad a granel. Se utilizó una mezcla de partida con una cantidad de un 2,25% de caliza basada en el peso del vidrio. Las perlas producidas tenían propiedades similares a las dadas anteriormente. Perlas con mejores propiedades aún fueron hechas mediante un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente pero usando en la mezcla de partida partículas de vidrio sodocálcico con una superficie específica de por ejemplo hasta 7000 cm<sup>2</sup>/g. Las mezclas de partida con hasta un 20% en peso de agua se han uti-

lizado con mucho éxito.

En otra modificación ulterior los nódulos de la mezcla, después de haber sido formados mediante el disco formador de pastillas de moldeo y secadas fueron introduci-  
5 das en un horno mantenido a una temperatura de 800°C. Durante el calentamiento de los nódulos en este horno, se produjo primeramente la sinterización de las partículas de vidrio y luego el desprendimiento de gas que produjo la celulización y conversión de los nódulos en perlas de vidrio. Este  
10 procedimiento, empleando una sola fase de tratamiento térmico, no fue tan fácilmente controlable como para obtener perlas de la misma calidad que las obtenidas mediante el procedimiento que se ha descrito antes, mediante el cual el tratamiento térmico es efectuado en dos fases distintas en  
15 diferentes hornos.

La figura 2 de los dibujos anexos representa esquemáticamente una instalación que puede ser utilizada en la formación de perlas expansionadas mediante un procedimiento de acuerdo con la invención, tal como se ha descrito  
20 anteriormente. La forma de llevar a cabo el procedimiento en esta instalación es la siguiente.

La mezcla de las partículas de vidrio y agente celulante es suministrado desde una tolva -1- sobre un transportador -2- que alimenta la mezcla sobre una placa rotativa  
25 inclinada -3-, que es rociada continuamente con agua desde un rociador -4-. El medio pastoso resultante es descargado de la placa en forma de nódulos, que son extendidos a lo largo de un soporte de cinta de tela metálica de un horno

de túnel -5-. Durante su transporte a través de este horno, los nódulos son calentados mediante gases calientes suministrados desde un generador -6- por medio de líneas de suministro tales como -7-, y mediante gases calientes recuperados de fases de procedimientos, posteriores suministrados por medio de líneas de suministro tales como -8-. En el horno -5- los nódulos son secados y se efectúa la fase de tratamiento térmico. La temperatura del horno está entre 600° y 650°C para producir la sinterización de las partículas de vidrio en las capas superficiales de los nódulos.

Los nódulos que se descargan desde el horno -5- son recibidos por medio de un transportador vibratorio -9- sobre el que se distribuye feldespato desde una tolva -10-. El feldespato sirve para evitar que los nódulos se peguen a las paredes del horno celulante en el que se lleva a cabo la segunda fase del tratamiento térmico. El transportador vibratorio -9- alimenta los nódulos a un horno rotativo -11- de tipo convencional, que es calentado por gases calientes desde un generador -12-. La temperatura del horno -11- es de unos 800°C. Consecuentemente, el agente celulante es activado y la viscosidad del vidrio de las partículas de vidrio en los nódulos individuales desciende suficientemente para producir la integración del vidrio en una masa monolítica. En el resultado los nódulos están convertidos en perlas de vidrio celuladas.

Las perlas de vidrio expansionado que salen del horno rotativo -11- son hechas pasar entonces a través de un horno de recocido -13- que tiene un sistema de refrige-

ración -14-.

EJEMPLO 2

5 se mezcló vidrio sodocálcico machacado con un tamaño medio de grano de 6 micras y una superficie específica de 3500 cm<sup>2</sup>/g con piedra caliza machacada que tenían un tamaño medio de grano de 4 micras, en cantidad de un 2,1% basado en el peso del vidrio, más agua en cantidad de aproximadamente un 10% en peso, basado en el peso agregado del vidrio y la piedra caliza.

10 La composición fue mezclada concienzudamente para formar una pasta sobre una bandeja o disco, a partir de la cual se descargaron suavemente nódulos de la pasta, distribuyéndolos en forma de capa de un solo nódulo sobre una cinta de tela metálica, mediante la cual los nódulos de aproximadamente 8 hasta 10 mm de tamaño fueron transportados a través de un horno de túnel, mantenido a una temperatura de 650°C hasta 850°C (correspondiente con una viscosidad del vidrio de aproximadamente 10<sup>9</sup> y 10<sup>8,5</sup> poises). Los nódulos permanecieron en el horno durante 15 minutos. Al cabo de un periodo inicial de unos 10 minutos los nódulos quedaron secos y por aquel tiempo los mismos ya habían sido llevados hasta la temperatura del horno. Consecuentemente, los nódulos permanecieron a aquella temperatura durante 5 minutos. Esto fue suficiente para hacer que las partículas de vidrio de las capas superficiales de los nódulos individuales se sinterizaran entre sí. La calidad de esta sinterización superficial es frecuentemente importante ya que la misma tiene una influencia importante sobre las propiedades del producto

final.

Estos nódulos sinterizados en la superficie fueron luego enfriados rápidamente hasta una temperatura de 250° a 300°C para tratar de inducir la fisura o fractura de los nódulos, y éstos fueron sometidos inmediatamente a machacado entre rodillos machacadores. Los nódulos a partir del machacador fueron tamizados para eliminar las partículas muy pequeñas, principalmente de vidrio, las cuales fueron recicladas a la estación formadora de pasta al principio de la línea de producción. Los nódulos sinterizados y machacados residuales estaban en la gama de tamaños de 0,25 hasta 1,5 mm.

Estos nódulos sinterizados muy pequeños fueron luego alimentados a un horno de tambor rotativo, mantenido a una temperatura de 810 a 820°C, correspondiente a una viscosidad del vidrio de unos  $10^{6,1}$  hasta  $10^6$  poises, y los mismos permanecieron en este horno de 2 a 3 minutos. Durante este periodo de tiempo los nódulos fueron mantenidos en contacto rodante continuo por la rotación del tambor. Las partículas de vidrio se ablandaron y la piedra caliza se descompuso con desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , produciendo la celulización, y los nódulos resultaron convertidos en perlas de vidrio celulares. El desprendimiento de  $\text{CO}_2$  se inició principalmente mientras la viscosidad del vidrio estaba por debajo de  $10^{7,65}$  poises y continuó mientras la viscosidad del vidrio se redujo hasta  $10^{6,5}$  poises. Las perlas se caracterizaron por una estructura de núcleo de vidrio espumado con células distribuidas por todo el volumen de la perla. La adi-

ción de feldespato u otra substancia antiadhesiva es útil para evitar cualquier tendencia a que los nódulos se adhieran entre sí o a las paredes del tambor.

Las perlas fueron reducidas hasta la temperatura de recocido (unos 500°C) y mantenidas a esta temperatura durante 10 a 15 minutos. Las perlas fueron subsiguientemente enfriadas rápidamente hasta la temperatura ambiente.

Las perlas formadas eran de tamaños aproximadamente doble de los tamaños de los nódulos sinterizados machacados, por ejemplo en la gama de tamaños de 0,5 hasta 3 mm, y tenían una densidad a granel de 0,28 hasta 0,47 kg/litro de acuerdo con sus tamaños. Las perlas tenían una permeabilidad al agua muy baja, correspondiente a una absorción de agua de un 5 a 6% después de 24 horas de inmersión en agua a temperatura ambiente. La absorción de agua tiende a ser inferior cuando se incrementa la densidad a granel hacia el extremo superior de la gama antes citada.

Un procedimiento de acuerdo con el ejemplo anterior específico se puede efectuar en una instalación tal como la descrita en relación con el ejemplo 1 con referencia a la figura 2 de los dibujos anexos, con la adición de un machacador adecuado para los nódulos sinterizados.

En una modificación del procedimiento anterior, las perlas que salen del horno rotativo fueron enfriadas rápidamente hasta la temperatura ambiente, sin interrumpir el enfriado en la temperatura de recocido. Había poca evidencia de cualquier fractura de las perlas enfriadas.

En otra modificación ulterior, los nódulos que

salían del disco rotativo fueron secados y los nódulos secos fueron sometidos a una fase de machacado con el fin de reducir sus dimensiones. Los nódulos comprendidos dentro de la gama de tamaños de 0,25 hasta 0,5 mm fueron retenidos y  
5 distribuidos sobre una cinta de tela metálica para la fase de sinterización y se continuó el procedimiento tal como se ha descrito anteriormente, excepto en que la fase de machacado entre las etapas de aglutinamiento y celulización fue omitida. Las perlas finales tenían una baja permeabilidad  
10 al agua. Su densidad a granel era de unos 0,45 kg/litro.

A modo de modificación, el horno rotativo de la instalación puede ser substituído por un horno vertical en el que los nódulos aglutinados y machacados pueden ser transportados hacia arriba mediante un chorro de gas ca-  
15 liente, y calentados por el mismo para efectuar su conversión en perlas de vidrio expansionado antes de que salgan del horno con los gases de salida.

- . -



## , R E I V I N D I C A C I O N E S

1. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, en el que una mezcla que comprende partículas de vidrio y un agente celulante es conformada en nódulos y tratada subsiguientemente con calor para producir la fusión del vidrio y el desprendimiento del gas del agente celulante, para formar perlas de vidrio celuladas que son enfriadas después hasta una condición rígida, caracterizado porque la naturaleza del agente celulante es seleccionada de manera que durante el tratamiento térmico las fuerzas de expansión debidas al desprendimiento del gas de tal agente, son generadas completa o casi principalmente mientras la viscosidad del vidrio está dentro de la gama de  $10^{6,5}$  hasta  $10^{8,5}$  poises y porque la cantidad de agente celulante utilizado, la temperatura máxima del horno (mencionado en lo que sigue como "horno celulante") en el que se produce la celulización (cuyo máximo no está por encima de la temperatura que corresponde a una viscosidad del vidrio de  $10^{5,5}$  poises), y el tiempo de permanencia de las perlas en tal horno, son seleccionados de una manera tal que las perlas que salen del horno están pobladas de células y las perlas enfriadas tienen una densidad a granel de no más de  $0,5 \text{ g/cm}^3$  y una permeabilidad al agua menor de 15% en volumen, determinado por el ensayo de inmersión especificado.

2. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente celulante es seleccionado de manera

que el desprendimiento de gas del mismo se produce completa o principalmente mientras el vidrio tiene una viscosidad por debajo de  $10^{7,65}$  poises.

5        3. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente celulante es seleccionado de manera que el desprendimiento del gas del mismo se produce completa o principalmente después de que todas o substancialmente todas las partículas de vidrio mezcladas con el mismo han alcanzado una temperatura de sinte-  
10        rización.

4. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura del hor-  
15        no celulante está dentro de la gama que corresponde a una viscosidad del vidrio de  $10^{5,5}$  hasta  $10^{7,5}$  poises.

5. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente celulante  
20        está inicialmente en forma de partículas en los nódulos.

6. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según la reivindicación 5, caracterizado porque el tamaño medio de las partículas del agente ce-  
25        lulante es aproximadamente el mismo que el tamaño medio de las partículas de vidrio.

7. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente celulante

comprende un compuesto que se descompone para dar lugar al desprendimiento de gas.

8. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según la reivindicación 7, caracterizado porque se utiliza carbonato de calcio como agente celulante.

9. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según la reivindicación 8, caracterizado porque la cantidad de carbonato de calcio presente en el nódulo es de 1,7 a 2,7 en peso, basado en el peso de vidrio.

10. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los nódulos iniciales contienen partículas de vidrio y un agente celulante en forma de partículas, y porque se utiliza agua como único medio para hacer que tales ingredientes en partículas se cohesionen en forma de nódulo.

11. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según la reivindicación 10, caracterizado porque la mezcla inicial contiene de 10 a 20% en peso de agua, basado en el peso total de la mezcla.

12. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las perlas son mantenidas en contacto rodante mutuo durante su tratamiento en el horno de celulización.

13. Procedimiento para la fabricación de perlas

de vidrio celuladas, según la reivindicación 12, caracterizado porque el horno celulante es un horno rotativo.

5 14. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque las perlas son calentadas en condición separada en un chorro de gas en el horno de celulización.

10 15. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento térmico de la mezcla que comprende partículas de vidrio y un agente celulante es efectuado en dos fases, en la primera de las cuales los nódulos de tal mezcla, mientras están libres de contacto de rozamiento mútuo, son calentados suficientemente para producir la sinterización de las partículas de vidrio, pero insuficientemente para ocasionar la expansión de tales nódulos, y en la segunda de las cuales los nódulos de la mezcla que han sido calentados en la primera fase son calentados en el horno de celulización mientras están mo-  
20 viéndose relativamente libres, hasta una temperatura más elevada para permitir que tenga lugar la celulización, teniendo dicho horno de celulización una temperatura máxima que no excede una temperatura correspondiente a la viscosidad del vidrio de  $10^{5,5}$  poises.

25 16. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según la reivindicación 15, caracterizado porque la temperatura del horno de celulización está dentro de la gama correspondiente a una viscosidad de vi-

drio comprendida en la gama de  $10^{5,5}$  hasta  $10^{7,5}$  poises.

5. 17. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según las reivindicaciones 15 o 16, caracterizado porque el calentamiento de los nódulos en la primera fase es realizado en un horno mantenido a una temperatura substancialmente constante, y por tanto la curva de calentamiento es substancialmente la misma para todos los nódulos.

10 18. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según la reivindicación 17, caracterizado porque la primera fase de tratamiento térmico se realiza conduciendo los nódulos sobre un transportador a través de un horno de túnel a una temperatura comprendida en la gama correspondiente a una viscosidad del vidrio de  $10^{7,65}$   
15 hasta  $10^{11}$  poises.

19. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según la reivindicación 18, caracterizado porque el horno de túnel está a una temperatura comprendida en la gama correspondiente a una gama de viscosidades  
20 del vidrio de  $10^{8,5}$  hasta  $10^{11}$  poises.

20. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las perlas son recocidas después de salir del horno de celulización.

25 21. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según la reivindicación 20, caracterizado porque las perlas son recocidas, durante la conducción de las mismas a través de un horno túnel mediante un trans-

portador.

22. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque las perlas son enfriadas o dejadas que se enfríen rápidamente a continuación de la celulización.

23. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los nódulos son sometidos a machacado con anterioridad al tratamiento térmico y/o entre las fases de sinterización y celulización del mismo.

24. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según la reivindicación 23, caracterizado porque los nódulos son machacados entre las fases de sinterización y celulización del tratamiento térmico y mientras los nódulos están en la gama de temperatura de 250° hasta 300°C.

25. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según las reivindicaciones 23 o 24, caracterizado porque siguiendo a la fase de sinterización del tratamiento por calor, los nódulos son enfriados rápidamente para inducir su fractura o fisura, y luego pueden ser machacados antes de experimentar la fase de celulización del tratamiento térmico.

26. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los nódulos están comprendidos, antes de experimentar la fase de celulización del

tratamiento térmico, total o principalmente dentro de la gama de tamaños de 1,5 hasta 15 mm.

5. 27. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las partículas de vidrio en la mezcla inicial tienen una superficie específica de al menos  $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

28. Procedimiento para la fabricación de perlas de vidrio celuladas.

La presente memoria descriptiva consta de treinta y ocho hojas foliadas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

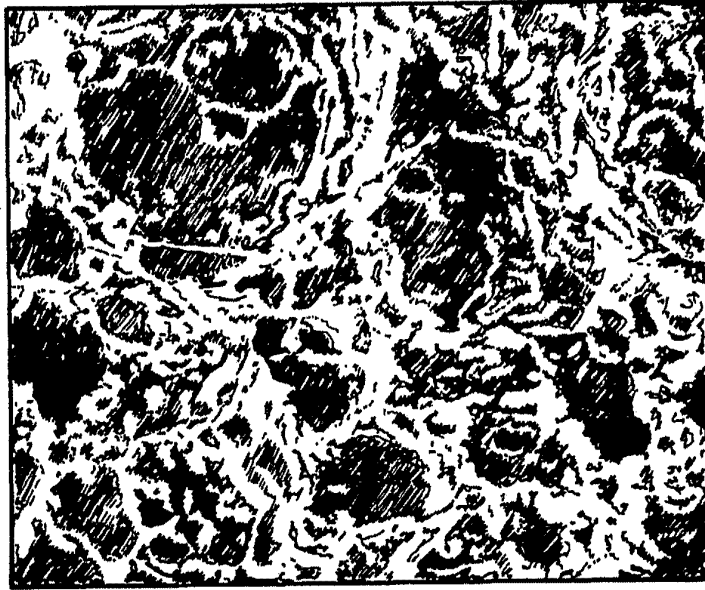
Barcelona, 12 de mayo de 1978

BFG GLASSGROUP

p.a.



28573



Barcelona, 13 de mayo de 1978  
p. a.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized loop followed by a smaller, more intricate flourish.

28573/2

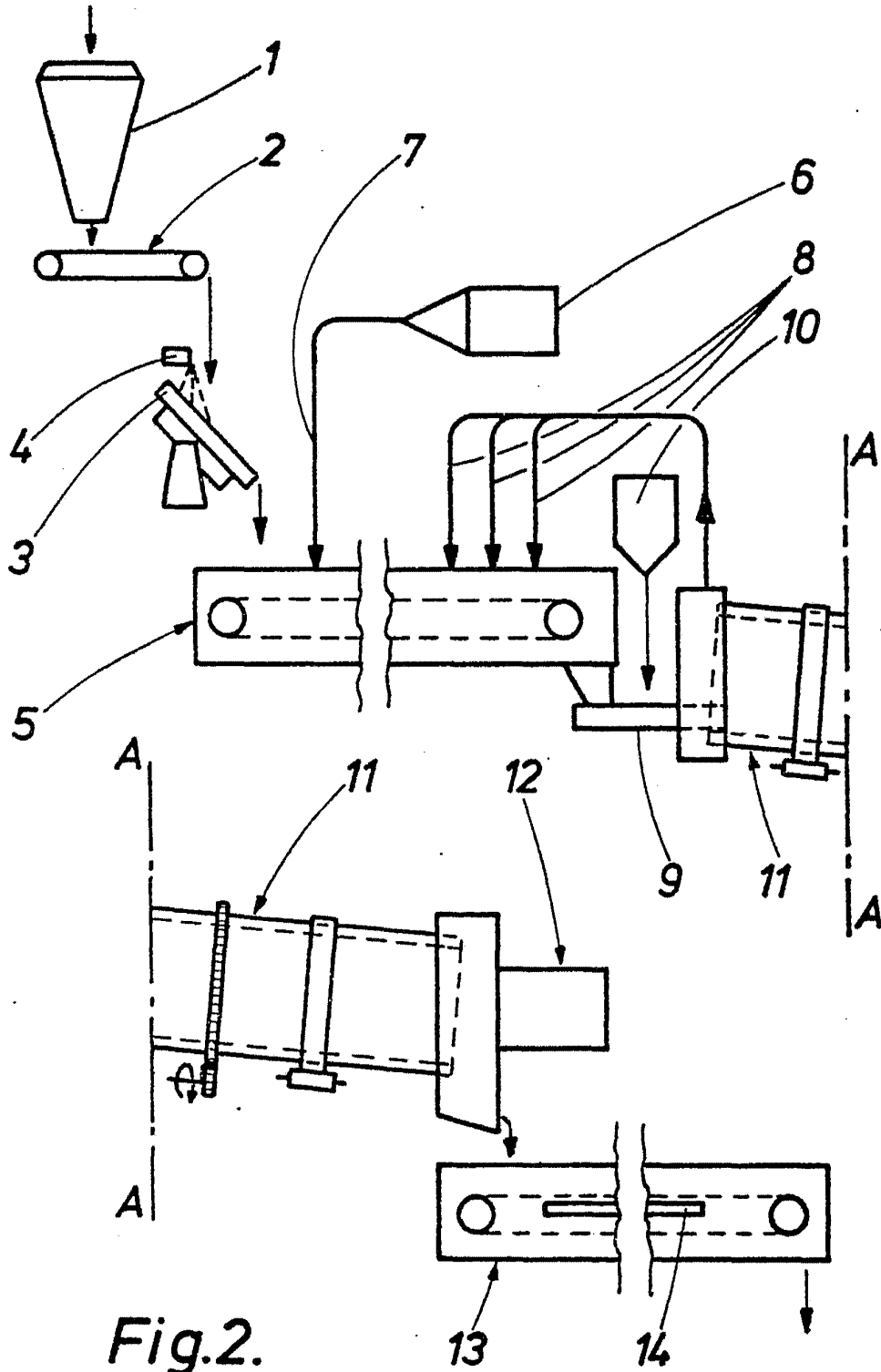


Fig.2.

Barcelona, 12 de mayo de 1978  
P.a.