

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



MNL

ESPAÑA

10 ES	11	12	13 A1
483456		FECHA DE PRESENTACION	
		17 AGOSTO 1.979	

Concedido el invento de...
con los datos...
ente descri... en la pre-
tendo de la... según el con-
tento de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
33759/78	17-8-1.978	GRAN BRETAÑA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	53 CLASIFICACION INTERNACIONAL	54 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G03B 27/00 // B60S 7/00	

64 TITULO DE LA INVENCION
"METODO DE ENDURECIMIENTO TERMICO DEL VIDRIO".

71 SOLICITANTE (ES)
PILKINGTON BROTHERS LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Prescot Road, St. Helens, Merseyside WA10 3TT GRAN BRETAÑA

72 INVENTOR (ES)
Raymond Peter Cross y Gordon Thomas Simpkin, ambos de nacionalidad británica.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

**POOR
QUALITY**

La presente invención se refiere al endurecimiento térmico del vidrio mediante contacto del vidrio con un lecho fluidizado de material en forma de partículas, cuya temperatura, con relación a la temperatura del vidrio, es tal que se produzca un cambio térmico entre el vidrio y el material en forma de partículas.

Más particularmente, la invención se refiere al endurecimiento térmico de artículos de vidrio, por ejemplo placas de vidrio planas o curvas, mediante inmersión de los artículos en un lecho fluidizado de material en forma de partículas.

En la patente española número 451057 se describen un método y un aparato para tratar térmicamente artículos de vidrio enfriándolos rápidamente en un lecho fluidizado con gas de material en forma de partículas, tal como gama-alumina o un aluminosilicato, que se sitúa en estado de fluidización de partículas quieto y con expansión uniforme por medio del control de la distribución del gas de fluidización en el material en forma de partículas a una velocidad de circulación del gas a través del material de partículas que está incluida entre la velocidad que corresponde al comienzo de la fluidización y la velocidad que corresponde a la expansión máxima del material en forma de partículas.

El método según la invención es particularmente eficaz para el endurecimiento térmico de placas de vidrio planas o curvas que están a una temperatura superior al punto de deformación del vidrio y están inmersas en el lecho fluidizado donde el cambio térmico con el material en forma de partículas fluidizado genera tensiones de endurecimiento en el vidrio. Este método ha sido utilizado para el endureci-

miento térmico de placas de vidrio curvas que deben utilizarse como componente de un parabrisas de automóvil hecho de vidrio laminado.

5 La superficie quieta del lecho en la cual penetra la placa de vidrio asegura que el borde inferior de la placa se enfriará uniformemente al penetrar en el lecho fluidizado.

10 Cuando la placa de vidrio caliente penetra en el material en forma de partículas, se produce una agitación del material en forma de partículas en la proximidad de las superficies de vidrio, que asegura una transferencia de calor adecuada desde las superficies de vidrio hasta la masa del lecho fluidizado, en función de la velocidad de movimiento de las partículas que han sido calentadas en la proximidad de las superficies del vidrio a partir de la proximidad de las superficies del vidrio con el suministro simultáneo de partículas
15 más frías en la proximidad de las superficies del vidrio desde la masa del lecho fluidizado.

20 Se ha descubierto ahora que los materiales tales como la gama-alumina porosa y el aluminosilicato poroso son particularmente eficaces para el endurecimiento térmico del vidrio porque estos materiales tienen una propiedad de desprender gases al ser calentados. Estos materiales incluyen agua adsorbida en sus poros y el gas eliminado es vapor de agua cuando el material en forma de partículas se calienta en la proximidad de las superficies de vidrio. La liberación del gas a partir de estos materiales en forma de partículas cuando se calientan en la proximidad de las superficies de vidrio, se considera actualmente como un factor básico en la producción de
25 la rápida agitación del material en forma de partículas que
30 existe en las superficies de vidrio durante el endurecimiento

del vidrio por inmersión en estos materiales. La rápida agitación asegura que existirá un grado suficiente de transferencia de calor desde las superficies de vidrio hasta la masa del lecho fluidizado para obtener los valores más elevados de esfuerzo de tracción central que es posible producir en placas de vidrio, como se ha demostrado.

La selección de un material dotado de propiedades de generación de gas, no es, sin embargo, suficiente por sí misma para obtener fuerzas de endurecimiento más elevadas y existen otros factores. Se ha comprobado ahora que para obtener el beneficio completo de la utilización de un material dotado de propiedades de generación de gas, el cual se mantiene en un estado quieto y con expansión uniforme de fluidización de partículas, es importante elegir el tamaño medio de partículas, la distribución de tamaños de partículas, y la fluidez del material, tal y como se define más adelante.

La generación de gas a partir del material en forma de partículas puede entonces dar lugar a un movimiento del material en forma de partículas suficientemente rápido, en la proximidad de las superficies de vidrio, para obtener la máxima transferencia de calor debido al movimiento de las partículas de calor que se alejan de la superficie de vidrio mientras que partículas más frías se suministran continuamente a partir de la masa del material fluidizado en la proximidad de las superficies de vidrio.

La "fluidez" de un material en forma de partículas puede expresarse por un número que es la suma de cuatro puntuaciones que se otorgan al material mediante la determinación de cuatro características del material en forma de partículas, y el término "fluidez" que se utiliza aquí tiene es

te significado.

Estas cuatro características de un material en forma de partículas fluido y la manera de otorgar las puntuaciones se describen en el artículo "valoración de las propiedades de fluidez de sólidos" por Ralph L. Carr Jr., Chemical Engineering, volumen 72, número 2, 18 de enero de 1965, y son las siguientes:

1. Compresibilidad = $\frac{100 (P-A)}{P}$ %

siendo P = densidad aparente en estado aglomerado, y

A = densidad aparente en estado aireado.

2. Angulo de talud: es el ángulo en grados formado entre la horizontal y la pendiente de un montón de material en forma de partículas que se ha necho caer desde un punto situado encima de la horizontal hasta que se obtenga un ángulo constante.

3. Angulo de espátula: una espátula se introduce horizontalmente en la parte inferior de una masa de material en forma de partículas seco y se eleva en línea recta haciéndola salir del material. Un valor medio del ángulo en grados respecto a la horizontal del lado del montón de material en la espátula es el ángulo de espátula.

4. - Distribución de tamaño de partículas (llamado coeficiente de uniformidad en el artículo mencionado más arriba): se describe en el artículo mencionado más arriba como valor numérico obtenido dividiendo la anchura del orificio de tamiz (es decir, tamaño de la partícula) que deja pasar el 70% del material en forma de partículas, por la anchura del orificio de tamiz que deja pasar exaptamente 10% del material en forma de partículas.

Todos los valores de distribución de tamaños de partícu

la mencionados aquí han sido medidos de manera conocida por un método equivalente utilizando un contador de Coulter para determinar los diámetros de partícula apropiados para porcentajes de peso cumulativos de 40% y 90% que corresponden a anchuras de orificios de tamiz que dejan pasar el 60% y exactamente el 10% del material en forma de partículas.

Los valores numéricos de compresibilidad, ángulo de talud, y ángulo de espátula se midieron utilizando un comprobador de polvo Hosokawa fabricado por el Hosokawa Micrometrics Laboratory de la Hosokawa Iron Works, Osaka, Japón, y este comprobador de polvo está diseñado especialmente para ser utilizado en la determinación de la "fluidez" de polvos, tal y como se describe más arriba.

La fluidez de un material en forma de partículas está relacionado básicamente con factores tales como el tamaño medio de las partículas, la distribución de los tamaños de partículas, y la forma de las partículas que se llama a veces angularidad de las partículas, es decir la forma redonda o angular de las mismas. El valor de fluidez aumenta cuando el tamaño medio de las partículas aumenta, cuando la distribución de tamaños de partícula disminuye y cuando la angularidad de las partículas disminuye.

La capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima depende del calor específico del material y de la densidad del lecho fluidizado a la fluidización mínima, y esta densidad aumenta cuando la distribución de tamaños de partícula disminuye.

Un valor elevado de fuerza de endurecimiento se produce en el vidrio cuando se enfría rápidamente en un lecho fluidizado dotado de una fluidez óptima. Ciertos materiales

disponibles en el comercio producen las fuerzas de endurecimiento deseadas. Otros materiales disponibles en el comercio pueden ser modificados para producir las fuerzas de endurecimiento necesarias, tamizando el material para cambiar su tamaño medio de partículas y su distribución de tamaños de partículas.

De acuerdo con la invención, se proporciona un método para el tratamiento térmico del vidrio, en el cual el vidrio se calienta a una temperatura superior a su punto de deformación y el vidrio caliente se enfría rápidamente con un material en forma de partículas fluidizado con gas en estado quieto de expansión uniforme de fluidización de partículas, caracterizado porque el material en forma de partículas está dotado de propiedades de generación de gas, de un tamaño medio de partículas incluido en la gama de 30 μ m a 120 μ m, de una distribución de tamaño de partículas incluida en la gama de 1,15 a 2,78, de una fluidez incluida en la gama de 69,5 a 92, y de una capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima, incluida en la gama de 0,7 a 1,59 MJ/m³K.

Preferentemente, el material en forma de partículas es capaz de desprender una cantidad de gas que corresponde a 4% a 34,5% de su propio peso, cuando se calienta en un peso constante a 800°C. El gas liberado puede ser debido a un compuesto, por ejemplo agua, que ha sido adsorbido por y/o combinado con el material en forma de partículas.

El material en forma de partículas puede ser gamma-alumina que es capaz de producir una cantidad de gas que corresponde a 4 - 10% de su propio peso al ser calentada a peso constante a 800°C y que tiene un tamaño medio de partículas

las incluida en la gama de $32\mu\text{m}$ a $119\mu\text{m}$, una distribución de tamaños de partículas incluida en la gama de 1,21 a 2,34 una fluidez incluida en la gama de 72,25 a 92, y una capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima, incluida en la gama de 0,85 a $1,18\text{ MJ/m}^3\text{K}$.

5

El material en forma de partículas puede ser aluminosilicato poroso, el cual como la gama-alumina, incluye agua adsorbida.

Otros materiales en forma de partículas que pueden ser utilizados son compuestos que incluyen agua de cristalización combinada, por ejemplo tri-hidrato de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ó monohidrato de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$).

10

El material en forma de partículas puede ser tri-hidrato de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) que tiene un tamaño medio de partículas incluido en la gama de 62 a $86\mu\text{m}$, una distribución de tamaño de partículas incluida en la gama de 1,64 a 2,73, una fluidez incluida en la gama de 69,5 a 82, y una capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima, incluida en la gama de 1,52 a $1,59\text{ MJ/m}^3\text{K}$.

15

El material en forma de partícula puede ser monohidrato de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) que tiene un tamaño medio de partícula incluido en la gama de 45 a $57\mu\text{m}$, una distribución de tamaños de partículas incluida en la gama de 1,15 a 2,78, una fluidez incluida en la gama de 74 a 80, y una capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima, incluida en la gama de 1,156 a $1,181\text{ MJ/m}^3\text{K}$.

20

25

Otros materiales en forma de partículas que pueden emplearse para llevar a la práctica la invención son el bicarbonato de sodio o el óxido de hierro hidratado ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$) conteniendo agua de cristalización combinada; o el hidróxi-

30

do de magnesio ($Mg(OH)_2$) conteniendo agua de cristalización combinada.

5 La invención incluye también una placa de vidrio endurecida térmicamente que ha sido producida por el método según la invención.

Se describirán ahora algunos modos de realización de la invención, a título de ejemplo, haciendo referencia a los dibujos adjuntos que ilustran esquemáticamente una sección vertical tomada a través del aparato que sirve para llevar a la práctica el método de la invención.

10 En los dibujos, se ve que un horno de endurecimiento vertical indicado por la referencia general 1, está provisto de paredes laterales 2 y de un techo 3. Las paredes laterales 2 y el techo 3 están hechos del material refractario usual y el fondo del horno está abierto, estando definido por un orificio de forma alargada 4 en una placa de base 5 que soporta el horno 1. Un obturador móvil, no representado, ha sido previsto de manera conocida para cerrar el orificio 4. Una placa de vidrio 6 que ha de ser encurvada y endurecida térmicamente a continuación está colgada en el horno 1 por medio de tenazas 7 que sujetan el margen superior de la placa 6 y están mantenidas cerradas de manera acostumbrada por el peso de la placa de vidrio sujeta entre las extremidades de las tenazas. Las tenazas 7 están colgadas de una barra de tenazas 8 que está suspendida en un polipasto convencional, no representado, que se desplaza sobre rieles de guiado verticales 9 que se extienden hacia abajo a partir del horno para guiar las operaciones de elevación y descenso de la barra de tenazas 8.

30 Dos estampas de doblar 10 y 11 están situadas en ca

da lado del trayecto de la placa de vidrio 6 en una cámara 2 la cual está calentada por la circulación del gas caliente a través de los conductos 12a. El interior de la cámara 12 y las estampas 10 y 11 se mantienen a la misma temperatura que la placa de vidrio caliente 6 cuando penetra en la cámara 12. La estampa 10 es un troquel macho sólido montado en un pistón 13 y tiene una cara frontal curva que define la curvatura que ha de ser impartida a la placa de vidrio caliente. La estampa 11 es una matriz hembra con un bastidor anular soportada por unas vigas 14 montadas en una placa de soporte 15 que está montada en un pistón 16. La curvatura del bastidor de la estampa 11 se adapta a la curvatura de la cara de la estampa macho 10.

Los rieles de guiado 9 se extienden hacia abajo a través de la cámara 12 hasta los lados de las estampas de doblar hacia un recipiente de un lecho fluidizado con gas 17 constituido por material refractario en forma de partículas, en el cual se enfría rápidamente la placa de vidrio 6 doblada en caliente haciéndola bajar en el lecho.

El material en forma de partículas es un material que presenta propiedades de generación de gas y que tiene un tamaño medio de partículas incluido en la gama de 30 a 120 μm , una distribución de tamaño de partículas incluida en la gama de 1,15 a 2,78, una fluidez incluida en la gama de 69,5 a 92, y una capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima, incluida en la gama de 0,7 a 1,59 $\text{MJ/m}^3\text{K}$. La generación de gas por el material en forma de partículas cuando está en contacto con el vidrio caliente puede ser debida a la liberación del agua adsorbida o de agua de cristalización combinada. Preferentemente, el material en forma de partículas

es capaz de producir una cantidad de gas que corresponde a 4-34,5% de su propio peso cuando se calienta a peso constante a 800°C.

5 El recipiente destinado al lecho fluidizado está constituido por un tanque rectangular 18 abierto en su parte superior, que está montado en una plataforma de elevación del tipo de tijeras 19. Cuando la plataforma 19 está en su posición alta, el borde superior del tanque 18 está situado justo debajo de las estampas de doblar 10 y 11.

10 Una membrana microporosa 20 se extiende a través de la base del tanque 18. Los bordes de la membrana 20 están sujetos entre una pestaña 21 formada en el tanque y una pestaña 22 formada en una cámara de pleno 23 que constituye la base del tanque. Las pestañas y los bordes de la placa 20 están atornillados conjuntamente como se indica en 24. Un conducto de entrada de gas 25 está conectado con la cámara de pleno y se suministra aire de fluidización al conducto 25 a una presión regulada. La membrana está construida de tal manera que el aire de fluidización fluya uniformemente en el lecho fluidizado en la totalidad de la base del lecho para mantener este último en estado quieto de fluidización de las partículas con expansión uniforme, tal y como se describe en la solicitud de patente mencionada más arriba.

20 El material en forma de partículas contenido en el tanque 18 se mantiene en estado quieto de fluidización de las partículas con expansión uniforme gracias a la circulación ascendente del aire distribuido uniformemente por la membrana porosa 20, lo que da lugar a una distribución uniforme del aire de fluidización en el material en forma de partículas con una velocidad de circulación del gas a través

25

30

del material en forma de partículas que está incluida entre la velocidad que corresponde a la fluidización mínima en la cual las partículas están justo en suspensión en el aire que fluye hacia arriba, y la velocidad que corresponde a la expansión máxima del material de partículas en la cual se mantiene una fluidización de fase densa. El lecho en expansión está en un estado quieto sustancialmente exento de burbujas con una superficie horizontal quieta a través de la cual la placa de vidrio penetra en el lecho.

La membrana 20 puede estar constituida por una placa de acero que está provista de agujeros distribuidos de manera uniforme, y un cierto número de capas de papel microporoso fuede están dispuestas sobre la placa. Por ejemplo, pueden utilizarse quince hojas de papel. La membrana está completada por una malla de alambre tejido, por ejemplo una malla de acero inoxidable colocada encima del papel.

Una cesta para recoger los desperdicios de vidrio roto puede estar situada cerca de la placa 20, y está diseñada de tal manera que no interfiera con la circulación uniforme del aire de fluidización hacia arriba a partir de la membrana.

Los rieles de guiado 9 se extienden hacia abajo hasta una posición situada debajo de las estampas de doblar y se terminan en la región del borde superior del tanque 18. Un bastidor fijo indicado por 27 está montado en el tanque 18 y tiene unos pies 28 orientados hacia arriba en su base para recibir el borde inferior de una placa de vidrio que se hace bajar en el lecho fluidizado cuando se baja la barra de tenazas 8 más allá de las estampas de doblar por medio del polipasto.

Estando la mesa de elevación del tipo de tijeras 19

en su posición baja y estando las tenazas 7 y la barra de tenazas 8 en su posición más baja en la parte inferior de las guías 9, una placa de vidrio que ha de ser doblada y endurecida se coloca en las tenazas. A continuación, el polipasto eleva la placa de vidrio suspendida en el horno 1 que se mantiene a una temperatura de por ejemplo 850°C cuando se desea endurecer vidrio de sosa-cal-silice. La placa de vidrio se calienta rápidamente a una temperatura aproximada a su punto de ablandamiento, por ejemplo una temperatura incluida en la gama de 610°C a 680°C, por ejemplo, una temperatura de 660°C.

Cuando la placa de vidrio ha alcanzado la temperatura requerida de manera uniforme, el obturador que cierra el orificio 4 se abre y la placa de vidrio caliente se baja por medio del polipasto hasta una posición situada entre las estampas de doblado 10 y 11 que están abiertas. Se accionan los pistones 13 y 16 y las estampas se cierran para encorvar la hoja dándole la curvatura deseada, y cuando se ha aplicado a la hoja la curvatura deseada, de tal manera que, por ejemplo la hoja pueda ser utilizada como componente de un parabrisas laminado de vehículo a motor, las estampas se abren y la placa de vidrio encorvada caliente se hace bajar rápidamente en el lecho fluidizado del tanque 18 que ha sido elevado a la posición de enfriamiento, accionando la mesa de elevación del tipo de tijera 19 mientras se estaba calentando la placa de vidrio en el horno 1.

El lecho fluidizado se mantiene a una temperatura adecuada para producir una fuerza de tracción central requerida en el vidrio, por ejemplo una temperatura de 30° a 150°C, por medio de camisas de refrigeración con agua 29 situadas en las paredes planas más largas del depósito 18, y controlando

la temperatura del aire de fluidización que se suministra a la cámara de pleno 23. Las camisas 29 actúan como disipador de calor que absorbe el calor producido por las partes más alejadas del lecho mediante la circulación del material en forma de partículas caliente a partir de la placa de vidrio caliente.

El borde inferior de la placa de vidrio caliente se enfría uniformemente cuando penetra en la superficie horizontal quieta del lecho fluidizado en expansión y por tanto no existe la posibilidad de que se generen fuerzas diferentes en diferentes zonas de la superficie de este borde de la placa de vidrio, que podrían producir una rotura. Durante su descenso en el lecho, cada parte del borde inferior está siempre en contacto con material fluidizado que tiene propiedades latentes de generación de gas y que está en un estado quieto de fluidización de partículas con expansión uniforme, y este tratamiento uniforme del borde inferior, cualquiera que sea la circulación ascendente del material en forma de partículas que puede ser producida en las superficies del vidrio caliente por el desprendimiento del gas a partir del material en forma de partículas en el mismo momento en que el vidrio penetra en el lecho fluidizado, evita en gran parte los problemas de rotura y los problemas resultantes que están relacionados con la presencia de fragmentos de vidrio en el lecho. Esto, conjuntamente con el hecho de que se evitan pérdidas de placas de vidrio en razón del cambio de forma de las placas de vidrio y/o de la deterioración de la calidad superficial, permite obtener placas de vidrio de calidad comercial, de forma perfecta y con unas buenas propiedades ópticas.

El desprendimiento y la dilatación rápida del gas que sale del material en forma de partículas, produce una agitación localizada del material en forma de partículas en la proximidad de las superficies del vidrio de una manera parecida a la ebullición de un líquido y existe una corriente de material en forma de partículas sobre las superficies del vidrio.

Para que el lecho fluidizado esté en condiciones de suministrar a la corriente agitada material en forma de partículas con un caudal suficiente para mantener la rápida extracción del calor a partir de las superficies del vidrio que se necesita para obtener gradientes de temperatura viables entre centro y superficie a través del espesor del vidrio, el material en forma de partículas se elige de tal manera que el tamaño medio de partículas y la fluidez del polvo del lecho fluidizado sean suficientemente elevadas y que la distribución de tamaño de partícula sea suficientemente pequeñas para producir un rápido intercambio entre las partículas calentadas en la proximidad de las superficies del vidrio y las partículas más frías procedentes de la masa del lecho fluidizado.

Se ha comprobado que se obtienen buenos resultados, respecto a una producción uniforme de una fuerza relativamente elevada en placas de vidrio de espesor reducido, por ejemplo una fuerza de tracción central incluida entre 31 y 47 MPa en vidrio de 2,3 mm de espesor, seleccionando el material en forma de partículas generador de gas que se emplea, de tal manera que su distribución de tamaños de partículas esté incluida en la gama de 1,15 a 2,78 y de tal manera que tenga un tamaño medio de partículas incluido en la gama de $30\ \mu\text{m}$ a $120\ \mu\text{m}$ y una fluidez tal y como se define más arriba, inclui

da en la gama de 69,5 a 92. La selección de características adecuadas de un material en forma de partículas puede conseguirse tamizando un material dotado de propiedades apropiadas de generación de gas con el fin de obtener el tamaño medio de partículas, la distribución de tamaños de partículas y la fluidez deseadas.

La expansión en un punto adyacente a las superficies de vidrio, del gas que se desprende del material en forma de partículas, conjuntamente con las características de las partículas que imparten al material fluidizado características de circulación ventajosas dentro de un estado quieto de expansión uniforme del lecho, aseguran que la transferencia de calor a partir de la superficie del vidrio hasta la masa del lecho seguirá efectuándose mucho tiempo después de que el vidrio se ha enfriado por debajo de su punto de deformación, con una intensidad suficiente para asegurar que los gradientes de temperatura entre centro y superficie se mantendrán a través del espesor del vidrio durante su enfriamiento, incluso si la velocidad de generación de gas a partir del material fresco que llega al vidrio y la dilatación de este gas disminuyen al enfriarse las superficies del vidrio. De este modo, se desarrollan fuerzas de endurecimiento relativamente elevadas durante el enfriamiento continuo del vidrio mientras está inmerso en el lecho.

La placa entra en contacto con los pies 28 del bastidor 27 al final de su descenso, y en este momento se abren las tenazas 8. La placa de vidrio descansa entonces sobre el bastidor 27 mientras la placa de vidrio se enfría en el lecho fluidizado. La placa de vidrio permanece en el lecho fluidizado hasta que se haya enfriado suficientemente para ser

manipulado y a continuación se baja el tanque 18 haciendo bajar la plataforma de elevación del tipo de tijeras para descubrir el bastidor fijo 27 y la placa de vidrio endurecida que soporta, la cual se retira a continuación para continuar su refrigeración hasta la temperatura ambiente.

Los otros factores que se piensa ahora que tienen una influencia sobre las fuerzas inducidas en el vidrio que se enfría rápidamente en un lecho de material en forma de partículas fluidizado con un gas que tienen propiedades de generación de gas y que se mantienen en estado quieto de fluidización de las partículas con expansión uniforme, son el tamaño medio de las partículas, la distribución de las dimensiones de las partículas, la fluidez y la capacidad térmica del material.

En lo que sigue, se dan algunos ejemplos del funcionamiento de la invención utilizando materiales óxidos e hidróxidos inorgánicos dotados de propiedades de generación de gas, que han sido elegidos y/o clasificados, por ejemplo mediante tamizado, para que presenten las características incluidas en las gamas que se acaban de mencionar. En cada uno de estos ejemplos, el valor numérico del producto de la densidad de partículas en g/cm^3 , y del tamaño medio de las partículas en m es inferior a 220. Este es un criterio que ha sido utilizado para determinar si el material en forma de partículas es adecuado para la fluidización en estado quieto de fluidización de partículas con expansión uniforme, cuando se hace funcionar el equipo con aire en condiciones ambientales de temperatura y presión normales.

Ejemplo 1

Se cortaron placas de vidrio de sosa-cal-silice de 2,3

mm de espesor, y los bordes de las placas cortadas se acabaron redondeándolos utilizando una muela de partículas de diamante finas. Las placas se colgaron de las tenazas y se calentaron a 660°C en el horno. Después de conseguir la temperatura deseada las placas calientes se bajaron en un lecho fluidizado de un material elegido y/o clasificado constituido por partículas de γ -alumina en estado quieto de fluidización de partículas con expansión uniforme, manteniéndose el lecho a 50°C .

Cada uno de los materiales de γ -alumina elegidos que ha sido empleado era un material microporoso con poros de 2,7 a 4,9 nm de diámetro y con un espacio exento de poros de 20 a 40%. Los poros contienen agua adsorbida y la γ -alumina tenía un contenido de agua incluido entre 4 y 10% del peso del material medido por la pérdida de peso que se produce cuando se calienta el material a 800°C a peso constante. El agua se vaporiza y sale bajo la forma de gas al ser calentado el material en forma de partículas cuando entra en contacto con las superficies del vidrio caliente.

La tabla I indica el resultado del enfriamiento rápido de una placa de vidrio de 2,3 mm de espesor, calentada a 660°C , en 21 γ -aluminas diferentes seleccionadas. Los siguientes símbolos han sido utilizados en los encabezamientos de columna:

F = fluidez

D = distribución del tamaño de las partículas

S = tamaño medio de las partículas (este último depende de la dispersión experimental y los valores indicados son valores observados que corresponden a los materiales elegidos que han sido empleados).

C = capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima (esta capacidad se ha obtenido del calor específico del material medido a 50°C y de la densidad del material medida con fluidización mínima del material).

5 σ_T = fuerza de tracción central inducida en el vidrio.

TABLA I

	F	D	S μm	C $\text{MJ/m}^3\text{K}$	σ_T MPa
	72,25	1,54	34	0,99	31
10	75,0	1,46	32	0,85	35
	79,0	1,24	48	0,92	35
	80,0	1,52	46	1,06	37
	80,5	2,0	59	1,02	35
	81,5	1,81	68	1,04	37
15	81,25	1,60	40	0,99	37
	84,0	1,9	86	1,04	40
	84,25	1,5	49	1,02	40
	86,0	1,66	79	1,15	41
	86,25	1,60	72	1,16	39
20	86,5	1,60	69	1,01	40
	87,25	1,93	84	1,06	41
	87,5	1,34	56	1,19	37
	88,0	1,35	84	1,18	41
	88,0	1,27	64	1,05	42
25	88,0	1,68	91	1,07	42,5
	88,0	1,38	67	1,03	36
	88,75	1,46	74	1,06	37
	90,21	2,34	119	1,09	40
	92,0	1,21	80	1,12	42

30

Cada una de las γ -aluminas seleccionadas que se des-

criben en la tabla I tiene una distribución de tamaño de partícula incluido en la gama de 1,21 a 2,34, un tamaño medio de partículas incluido en la gama de $32 \mu\text{m}$ a $119 \mu\text{m}$ y una fluidez incluida en la gama de 72,25 a 92. La gama de capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima está incluida entre $0,85 \text{ MJ/m}^3\text{K}$ y $1,18 \text{ MJ/m}^3\text{K}$.

Cuanto más importante es el tamaño medio de las partículas, tanto más importante es la fluidez para la misma distribución de tamaño de partícula, como se ilustra por las gamma-aluminas 1,4 y 9. En el caso de las dos γ -aluminas 10 y 21 del mismo tamaño medio de partículas, la δ -alumina 21 con la menor distribución de tamaños de partícula tiene la fluidez más elevada.

Las fluideces de los materiales emisores de gas de la tabla I son tales que existe un intercambio suficientemente rápido de las partículas calientes procedentes de la proximidad de la superficie del vidrio con las partículas más frías procedentes de la masa del lecho para que se obtenga en un vidrio de sosa-cal-silice de 2,3 mm de espesor, enfriado a 660°C , una fuerza de tracción central que varía desde 31 MPa en el límite inferior de fluidez de 72,25, aumentando rápidamente hasta 40 MPa cuando la fluidez es de 84. La fuerza de tracción central conseguida en la parte de la gama de fluidez incluida entre 84 y 92 está comprendida entre 40 y 42,5 MPa.

Otras pruebas han demostrado que la γ -alumina que tiene una fluidez inferior a 72,25 produce una fuerza de tracción central inferior a 30 MPa en el vidrio. El valor de la fuerza de tracción central disminuye rápidamente cuando la fluidez disminuye aunque estas γ -aluminas tienen pro-

propiedades de generación de gas similares a las de las γ -aluminas de la tabla I.

Ejemplo 2

5 Se llevó a efecto el mismo proceso que en el ejemplo 1 para endurecer placas de vidrio de sosa-cal-silice de 2,3 mm de espesor calentadas a 660°C y enfriadas bruscamente en cinco trihidratos de aluminio seleccionados ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) como se indica en la tabla II.

10 Los trihidratos de aluminio son aluminas hidratadas conteniendo agua de cristalización químicamente unida de la cual una cierta parte se desprende cuando se calienta el material. El contenido de agua de todos los materiales enumerados en la tabla II era de 34,5% del peso del material medido bajo la forma del porcentaje de peso que se pierde cuando se calienta el material a peso constante a 800°C.

15 La densidad de las partículas es de 2,3 g/cm³.

TABLA II

	F	D	S	C	σ_T	
			μm	MJ/m ³ K	MPa	
20	1	69,5	2,73	62	1,52	45,5
	2	75	1,80	76	1,57	45
	3	77,25	1,79	78	1,59	46
	4	81,25	1,74	74	1,57	47
	5	82	1,64	86	1,57	46,5

25 Estos trihidratos de aluminio producen fuerzas de tensión centrales más elevadas que las γ -aluminas de la tabla I, y la fuerza aumenta con la fluidez. La gama de fluidez está incluida entre 69,5 y 82. La gama de fuerza de tracción central conseguida en vidrio de sosa-cal-silice de 2,3 mm de espesor enfriado rápidamente a 660°C estaba incluida entre 45

30

MPa y en el caso de un material teniendo una fluidez de 69,5 y 47 MPa en el caso de un material teniendo una fluidez de 82.

Ejemplo 3

5

Se llevó a cabo el mismo proceso que el que se describe en el ejemplo 1 para endurecer placas de vidrio de sosa-cal-silice de 2,3 mm de espesor calentadas a 660°C y enfriadas bruscamente en cuatro monohidratos de aluminio elegidos ($Al_2O_3 \cdot 1H_2O$) tal y como se indica en la tabla III.

10

El monohidrato de aluminio es un material poroso conteniendo agua de cristalización combinada y agua adsorbida en los poros. Los materiales utilizados tenían un contenido de agua del 28% del peso medido bajo la forma de la pérdida de peso de los materiales al ser calentados a peso constante a 880°C. El agua de cristalización combinada representa el 15% del peso del material y el agua adsorbida en los poros representa 13% del peso del material. Es principalmente esta última la que se desprende bajo la forma de gas cuando se calienta el material. La densidad de partículas es de 1,6 g/cm³.

15

20

TABLA III

	F	D	S μm	C MJ/m ³ K	σ _T MPa
	74	2,78	45	1,176	37,5
	75,5	1,63	48	1,156	37
25	78,75	1,15	49	1,77	39
	80	1,18	57	1,181	39

25

30

Estos monohidratos de aluminio producen una fuerza de tracción central incluida en la gama de 37,5 a 39 MPa en el caso de una gama de fluidez de 74 a 80 relacionada con una gama de distribución de tamaño de partícula incluida entre 1,15

y 2,78, y una gama de tamaño medio de partículas incluida entre 45 y 57 μm .

Otros materiales que podrían ser elegidos para llevar a la práctica el método de endurecimiento según la invención, constituyen el objeto de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 4

Se ha utilizado un material de aluminosilicato poroso con una densidad de partículas de $1,6 \text{ g/cm}^3$, conteniendo cada partícula de este material 13% en peso de alumina. El material tenía las siguientes características:

Fluidez	= 82,5
Distribución de tamaño de las partículas	= 1,68
Tamaño medio de las partículas	= 94 μm
Contenido de agua adsorbida (pérdida de peso a 800°C)	= 19%
Capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima	= $0,7 \text{ MJ/m}^3\text{K}$

Ejemplo 5

Se formó un lecho de lepidocrocita, que es un óxido de hierro hidratado (FeO.OH), teniendo una densidad de partícula de $4,2 \text{ g/cm}^3$, conteniendo agua de cristalización combinada, y que tiene las siguientes características:

Fluidez	= 72
Distribución de tamaños de partícula	= 1,60
Tamaño medio de las partículas	= 40 μm
Contenido de agua (pérdida de peso a 800°C)	= 10%
Capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima	= $1,38 \text{ MJ/m}^3\text{K}$

Ejemplo 6

Se fluidizó brucita, es decir hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ conteniendo agua de cristalización combinada. Este material tenía las siguientes características:

5	Fluidez	= 74
	Distribución de tamaños de partículas	= 1,60
	Tamaño medio de las partículas	= 60 μm
	Contenido de agua (pérdida de peso a 800°C)	= 31%
10	Capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima	= 1,01 MJ/m ³ K

Ejemplo 7

El lecho fluidizado estaba constituido por bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) que desprende dióxido de carbono y agua al ser calentado por contacto con el vidrio caliente. Se mezcló una cantidad muy pequeña de promotor de circulación de la sílice, por ejemplo 0,6% en peso, con el bicarbonato de sodio, para facilitar la manipulación del polvo. Las características del bicarbonato de sodio con su promotor de circulación eran los siguientes:

20	Fluidez	= 75
	Distribución de tamaños de partículas	= 1,975
	Tamaño medio de las partículas	= 70 μm
	Contenido de $H_2O + CO_2$ (pérdida de peso a 800°C)	= 37%
25	Capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima	= 1,41 MJ/m ³ K

La fuerza de tracción central inducida en una placa de vidrio de sosa-cal-silice de 2,3 mm de espesor que había sido calentada a 660°C y enfriada rápidamente en el bicarbonato de sodio fluidizado era de 47 MPa.

30

Los materiales en forma de partículas de los ejemplos tienen todos unas propiedades incluidas dentro de los límites especificados más arriba para los materiales destinados a ser utilizados en métodos de acuerdo con la presente invención, es decir en concreto que tienen todas propiedades de generación de gas, y un tamaño medio de partículas incluido en la gama de 30 a 120 μm , una distribución del tamaño de partículas incluido en la gama de 1,15 a 2,78 y una fluidez incluida en la gama de 69,5 a 92, y una capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima, incluida en la gama de 0,7 a 1,59 $\text{MJ}/\text{m}^3\text{K}$.

Estos materiales han sido seleccionados y/o preparados de la siguiente manera.

Se consiguieron de fabricantes apropiados unos materiales potencialmente adecuados, dotados de propiedades de generación de gas y se comprobaron estos materiales. Como resultado de las pruebas se descubrió que los procesos de fabricación utilizados para producir las muestras en la forma suministrada por los fabricantes eran tales que solamente un pequeño número de las muestras las propiedades de tamaño medio de partículas, de distribución de dimensiones de partículas, de fluidez y de capacidad térmica estaban dentro de los límites requeridos. Cuando estas propiedades eran adecuadas los materiales comprados podían ser utilizados. El hecho de que tenían las propiedades deseadas resultaba del tratamiento de los materiales por el fabricante utilizando métodos tales como tamizado o clasificación por aire. Durante las pruebas se comprobó que la gran mayoría de los materiales no eran adecuado y tenían que someterse a un tratamiento suplementario mediante tamizado o clasificación de aire para producir materiales más

refinados de modo que tengan propiedades incluidas dentro de los límites especificados. Estos materiales se utilizaron a continuación en los lechos fluidizados que se describen en los ejemplos.

5 En resumen, la presente patente de invención que se solicita deberá recaer en las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. - Método de endurecimiento térmico del vidrio en el cual el vidrio se calienta a una temperatura superior a su punto de deformación y el vidrio caliente se enfría rápidamente con un material en forma de partículas fluidizado con gas en estado quieto de fluidización de partículas con expansión uniforme, caracterizado porque el material en forma de partículas tiene propiedades de generación de gas y un tamaño medio de partículas incluido en la gama de 30 μm a 15 120 μm , y una distribución de tamaños de partículas incluida en la gama de 1,15 a 2,78, una fluidez incluida en la gama de 69,5 a 92, y una capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima incluida en la gama de 0,7 a 1,59 20 MJ/m³K.

2. - Método según la reivindicación 1, caracterizado porque los materiales en forma de partículas son capaces de desprender una cantidad de gas que representa del 4% al 34,5% de su propio peso cuando se calientan a peso constante a 300°C.

25 3. - Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el material en forma de partículas es γ -alumina capaz de desprender una cantidad de gas que representa de 4 a 10% de su propio peso al ser calentada a peso constante a 800°C y que tiene un tamaño medio de partículas incluido en la gama de 32 μm a 119 μm , una distribución del tamaño de partícu- 30

las incluida en la gama de 1,21 a 2,34, una fluidez incluida en la gama de 72,25 a 92, y una capacidad térmica por unidad volumétrica a la fluidización mínima incluida en la gama de 0,85 a 1,18 MJ/m³K.

5 4. - Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el material en forma de partículas es aluminosilicato poroso.

10 5. - Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el material en forma de partículas es un compuesto que incluye agua de cristalización combinada.

15 6. - Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el material en forma de partículas es trihidrato de aluminio (Al₂O₃.3H₂O) que tiene un tamaño medio de partículas incluido en la gama de 62 a 86 μm, una distribución de tamaños de partícula incluido en la gama de 1,64 a 2,73, una fluidez incluida en la gama de 69,5 a 82, y una capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima, incluida en la gama de 1,52 a 1,59 MJ/m³K.

20 7. - Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el material en forma de partículas es monohidrato de aluminio (Al₂O₃.1H₂O) que tiene un tamaño medio de partículas incluida en la gama de 45 a 57 μm, una distribución de tamaño de partícula incluida en la gama de 1,15 a 2,78, una fluidez incluida en la gama de 74 a 80, y una capacidad térmica por volumen unitario a la fluidización mínima incluida en la gama de 1,15 a 1,18 MJ/m³K.

25 8. - Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el material en forma de partículas es óxido de hierro hidratado (FeO.OH) que contiene agua de cristalización combinada.

30

9. - Método según la reivindicación 5, caracterizado porque el material en forma de partículas es hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) conteniendo agua de cristalización combinada.

5

10. - Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el material en forma de partículas tiene una estructura que desprende gas al ser calentada.

10

11. - Método según la reivindicación 10, caracterizado porque el material en forma de partículas es bicarbonato de sodio.

12.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: METODO DE ENDURECIMIENTO TERMICO DEL VIDRIO.

15

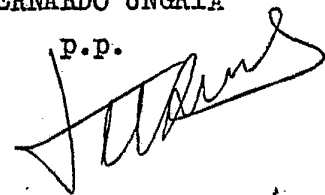
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de ventiocho páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

20

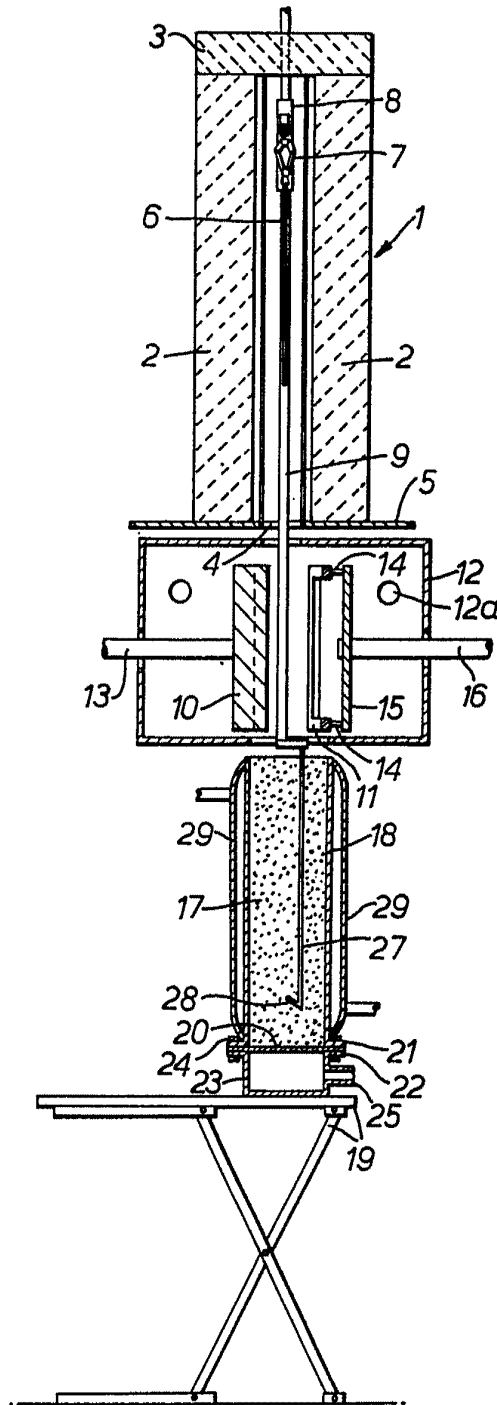
Madrid, 17 Agosto de 1.979

BERNARDO UNGRIA

P.P.



25



ESCALA VARIABLE
Madrid, 17 de Agosto 1.979
BERNARDO UNGRIA
p.p.