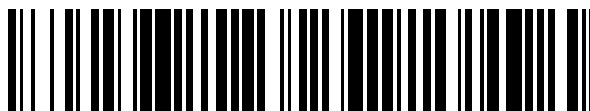


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 308**

51 Int. Cl.:
C03B 5/235 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03758188 .1**
96 Fecha de presentación: **30.07.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1527023**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.05.2005**

54 Título: **Procedimiento y horno de cubas en serie para la fusión del vidrio**

30 Prioridad:
31.07.2002 FR 0209728

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.04.2012

73 Titular/es:
**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
18, AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:
**JACQUES, Rémi;
JEANVOINE, Pierre y
PALMIERI, Biagio**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 378 308 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y horno de cubas en serie para la fusión del vidrio

- La invención se refiere a un horno que comprende varias cubas en serie equipadas cada una con al menos un quemador sumergido que permite fundir eficazmente, es decir con una baja tasa de infusibles y un consumo reducido de energía, composiciones que comprenden sílice. La invención comprende más particularmente la preparación de composiciones de vidrio tales como fritas de vidrio, especialmente fritas de coloración de vidrio o fritas que entran en la composición de los esmaltes, vidriados y engobe, como el esmalte generalmente negro que puede contener óxido de manganeso, dispuesto sobre el contorno de los acristalamientos de automóviles. Recordemos que un esmalte es un vidrio con bajo punto de fusión y que está destinado a ser aplicado en forma de capa sobre un soporte, el cual puede ser de cerámica, (caso del vidriado), de vidrio o de metal. Estas composiciones pueden contener o no contener agentes colorantes, opacificantes u otros aditivos utilizados ya sea para colorear otros vidrios en la masa, ya sea para decorar la superficie de soportes cerámicos, metálicos, vítreos o de otra naturaleza. La invención permite especialmente no solo la realización fácil de fritas para los esmaltes descritos en los documentos EP 1067100 y EP 0883579, sino igualmente la realización directa de dichos esmaltes.
- La patente US4877449 muestra un horno para la fusión de materiales vitrificables, el cual comprende unas cubas equipadas con quemadores sumergidos, pudiendo ser alimentadas individualmente dichas cubas con material vitrificable.
- La patente US3170781 muestra un horno para la fusión de vidrio que comprende dos cubas en serie equipadas cada una con quemadores sumergidos.
- Las fritas de coloración de vidrio son composiciones particulares que se añaden a otra composición de vidrio mayoritaria de forma a incorporar un aditivo, tal como un pigmento, a dicha composición mayoritaria. Habitualmente, una frita de coloración de vidrio se presenta en forma de trozos de vidrio, generalmente cuadrados, con un volumen que alcanza por ejemplo de 0,5 a 3 cm³, añadiéndose dichos trozos a una composición de vidrio en fusión que circula por un canal de alimentación de una planta de conformación, por ejemplo de vidrio hueco (frascos, botellas, etc.). Estas fritas sólidas se echan en el vidrio mayoritario en fusión, generalmente entre 1250 y 1350°C. La frita se funde entonces y se mezcla con la composición de vidrio mayoritario, eventualmente por acción de medios de homogeneización tales como agitadores. La frita de coloración representa generalmente 1 a 5% de la masa del vidrio final. En efecto, no se añade directamente un colorante (o pigmento), generalmente un óxido, a una composición en fusión puesto que tendría la tendencia de caer directamente al fondo y se mezclaría muy mal con el resto del vidrio y, además, se volatilizaría de manera importante bajo el efecto de los importantes flujos gaseosos procedentes de los quemadores. Es por lo que se recurre a las fritas de coloración de vidrio, puesto que ello mejora la homogeneización con el vidrio mayoritario y suprime las pérdidas por volatilización por efecto de los flujos gaseosos.
- La fusión de la sílice, especialmente en el marco de la realización de fritas de vidrio o de esmalte, requiere un calentamiento a elevada temperatura y durante un largo tiempo de duración con el fin de reducir la tasa de infusibles de sílice, lo que implica el empleo de materiales costosos y que habitualmente se realice con bajas productividades. Así, se sabe realizar una frita de vidrio por fusión en vasija (o crisol), la cual se calienta por medio de quemadores. Para realizarlo, es necesario calentar a más de 1200°C durante 16 horas para reducir los infusibles a una tasa aceptable. Además, una técnica así es de tipo discontinuo ("batch"). Además, cuando se desee pasar de una composición a otra en el marco de dos campañas de fabricación diferentes, la limpieza de la vasija requiere mucho tiempo ("tiempo de transición" largo). En efecto, la limpieza requiere la realización de una fabricación completa con un vidrio neutro (denominado igualmente "vidrio blanco"), en la cual se van a diluir los residuos de la campaña precedente. Solo después de esta fabricación intermedia de un vidrio, de hecho destinado al rechazo, puede comenzar la fabricación de la nueva composición. Además, esta técnica se traduce en una volatilización importante de materiales, especialmente de B₂O₃ y otros óxidos. En efecto, estas sustancias tienen tendencia a ser evacuadas de la masa de materiales vitrificables por el efecto, de un lado por la volatilización física del polvo arrastrado por los flujos gaseosos producidos por los quemadores y, de otro lado como consecuencia de las reacciones químicas, especialmente entre óxidos y agua o entre óxidos y fundente, dando lugar dichas reacciones químicas a la formación de gases que se condensan en las partes frías del horno tales como los conductos de evacuación de humos. Estos dos fenómenos contribuyen conjuntamente al fenómeno denominado de los volatilizados, los cuales se traducen en un balance de material de fabricación más desfavorable (comparación entre las cantidades introducidas y las cantidades obtenidas en la composición final).
- La invención resuelve los problemas antes mencionados. El procedimiento según la invención, con fuertes productividades, bajas volatilizaciones y breves tiempos de permanencia de los materiales vitrificables, conduce a composiciones de vidrio con pocos infusibles, incluso exentas de infusibles. Además, los tiempos de transición que permiten pasar de una composición a otra son muy breves. En general, la invención permite especialmente el uso de temperaturas más bajas y, por tanto, el uso de materiales menos costosos. Gracias a las bajas temperaturas de transición que permite, el horno según la invención puede servir igualmente para la preparación de un esmalte dispuesto para su empleo (para la construcción o para el acristalamiento de automóviles u otro), es decir un esmalte

obtenido directamente a partir de sus materias primas y fragmentadas seguidamente y no como en el caso de la técnica anterior, un esmalte obtenido por mezcladura de una frita triturada y un pigmento.

La disposición según la invención de varios reactores en serie permite reducir considerablemente la temperatura de los reactores al mismo tiempo que se conserva la calidad del producto acabado expresada en términos de infusibles, de homogeneidad e incluso a nivel general de burbujas (es decir la cantidad de burbujas que permanecen atrapadas en el producto acabado). Esto es una ventaja importante cuando los materiales a fundir contienen elementos volátiles como óxido de boro, óxido de cinc, óxido de selenio u otros, puesto que entonces las emisiones en los humos, que están en relación generalmente de tipo exponencial con la temperatura, son limitadas. Por tanto, con ello se facilita el lavado de los humos.

La temperatura más baja de los reactores presenta igualmente la ventaja de que las infiltraciones de vidrio en los intersticios de los refractarios del horno son menos importantes. En efecto, la masa fundida infiltrada se solidifica más rápidamente en el refractario por el hecho de la temperatura más baja y tapona el intersticio a un nivel más próximo del interior del horno.

Otra ventaja de la invención reside en el hecho de que, siendo los vidrios y especialmente las fritas en general muy agresivos para los materiales refractarios, un nivel bajo de temperatura permite alargar el periodo de vida del horno. Así, se puede utilizar una construcción clásica en la fábrica de vidrio: un refractario en contacto con el vidrio fundido, disponiéndose un aislante detrás de dicho refractario. También se puede elegir para la totalidad o una parte solamente del horno una solución que consiste en la utilización de un conjunto que comprende un refractario en contacto con el vidrio fundido, disponiéndose detrás de dicho refractario una chapa metálica refrigerada, siendo recomendada esta solución en el caso en que se dé preferencia a la duración de vida sobre el desgaste específico y, además, esta solución permite suprimir los riesgos de colada fuera del horno en razón de la gran fluidez de las composiciones. La refrigeración se puede asegurar mediante un riego de agua sobre la parte exterior de la chapa o por un tubo de circulación continua de agua, enrollado y soldado sobre dicha chapa.

El procedimiento según la invención hace que tenga lugar la fusión en forma continua de una composición que comprende sílice en un horno que comprende al menos dos cubas y, preferentemente, tres cubas en serie, comprendiendo cada una de estas cubas al menos un quemador sumergido en los materiales fundidos. La sílice y el fundente de la sílice se enhoran en la primera cuba. Lo esencial de la sílice de la frita es que al menos el 80% y, preferentemente, al menos el 90% en peso de la sílice de la frita y, preferentemente, la totalidad se encuentre en la primera cuba, la cual está más caliente que la o las demás cubas del horno. Al menos el 80% y, de preferencia, al menos el 90% en peso e incluso la totalidad del fundente de la sílice se enhorna en la primera cuba.

Los quemadores sumergidos tienen la doble función de calentar los materiales vitrificables y de homogeneizar la composición. Teniendo en cuenta la fuerte agitación que éstos producen, el rozamiento y la proyección de los materiales fundidos contra las paredes es habitualmente el origen de un desgaste de estas paredes, no sólo por debajo del nivel de los materiales fundidos sino que igualmente por encima, especialmente a nivel de la bóveda, por el hecho de las importantes proyecciones. Sin embargo, la invención permite reducir de forma significativa este fenómeno por el hecho de que se requieren temperaturas más bajas, especialmente cuando sólo la primera cuba presenta una fuerte temperatura para fundir de modo eficaz lo esencial de la sílice, llevándose la o las demás cubas siguientes a una temperatura más moderada. Por el hecho de esta temperatura más moderada, el material fundido es más viscoso y las proyecciones y los movimientos del material fundido son menos importantes, lo que se traduce en un menor desgaste de las paredes. Además, los materiales fundidos más viscosos muestran una menor tendencia a introducirse en los intersticios o defectos de las paredes, lo que facilita igualmente la purga del horno en el caso de un cambio de la composición a fabricar (reducción del tiempo de transición). La primera cuba se lleva a la temperatura más fuerte del horno, presentando la o las otras cubas una temperatura más baja. La o las cubas después de la primera presentan una temperatura inferior a la de la primera, siendo esta diferencia de al menos 60°C y pudiendo llegar por ejemplo hasta 200°C.

Generalmente, la primera cuba se lleva a una temperatura que va de 1000 a 1350°C y, más generalmente, de 1230 a 1350°C, y el horno comprende al menos otra cuba que se lleva a una temperatura inferior a 1150°C. Por tanto, el horno comprende generalmente al menos dos cubas presentando entre ellas una diferencia de temperaturas de la menos 80°C, la primera recibe lo esencial de la sílice y es la más caliente. Según la invención, el uso de una sola cuba llevada a la temperatura más elevada, seguida de otra cuba a una temperatura más baja, permite fundir eficazmente los materiales vitrificables con una tasa final de partes infusibles muy baja, incluso nula. Los granos de sílice se funden mayoritariamente en la primera cuba. Los granos que no se hayan fundido enteramente en la primera cuba, lo hacen en al menos otra cuba siguiente. Globalmente, la invención permite la reducción del uso de materiales de construcción costosos, por el hecho de las temperaturas más débiles necesarias y/o de las fuertes velocidades de producción, especialmente en el caso en que al menos una cuba funcione a una temperatura inferior a la de la primera cuba, al tiempo que se procura una ausencia de partes infusibles, y con una gran productividad.

La primera cuba está equipada con medios para enhornar materiales vitrificables. En esta primera cuba se introduce generalmente lo esencial de la sílice necesaria para la elaboración de la composición final, así como el fundente de la sílice. Este fundente es generalmente Na_2CO_3 , el cual se transforma en Na_2O en el transcurso de la vitrificación. En esta primera cuba se puede introducir igualmente un fluidizante tal como B_2O_3 . La primera cuba se puede

alimentar igualmente con desechos combustibles tales como, por ejemplo, materiales plásticos, carbón, aceites usados, desechos de neumáticos, etc., de manera a reducir los costes energéticos. Las materias primas se pueden moler o micronizar y presentar una granulometría fina. No obstante, gracias a su eficacia para fundir los materiales vitrificables (baja tasa de infusibles), el horno se puede alimentar igualmente con materias primas naturales de granulometría relativamente gruesa. Teniendo en cuenta el intenso grado de agitación provocado por los quemadores sumergidos, no es imprescindible mezclar las materias primas antes de ser enhornadas en cada cuba. Esta ventaja se puede utilizar para precalentar, por ejemplo la sílice separadamente de las otras materias primas, por medio de los humos de combustión, lo que procura una disminución del coste energético.

Todos los materiales vitrificables se pueden introducir en la primera cuba. No obstante, se introducen preferentemente los materiales vitrificables distintos de la sílice, el fundente de la sílice y el fluidizante en al menos una cuba situada aguas abajo de la primera cuba y, de preferencia, en la cuba situada directamente después de la primera cuba, es decir la segunda cuba. La adición de los materiales vitrificables distintos de la sílice, el fundente de la sílice y el fluidizante, en una cuba aguas abajo de la primera cuba permite reducir el fenómeno de las volatilizaciones de estos materiales. En efecto, siendo la primera cuba la más caliente del horno, la introducción de esos materiales en otra cuba se traduce en una reducción de las volatilizaciones de esos materiales en razón de la temperatura más baja de la cuba de introducción.

Preferentemente, el fluidizante se añade igualmente en al menos una cuba situada aguas abajo de la primera cuba y, de preferencia, en la cuba situada directamente después de la primera cuba, es decir en la segunda cuba. Esto es lo que se recomienda más particularmente, puesto que la primera cuba está más caliente que la o las demás cubas. En efecto, se se añade el fluidizante en la primera cuba, la viscosidad del vidrio, ya demasiado baja por el hecho de la fuerte temperatura, se reduce aún más. Esto tiene como consecuencia el favorecer los movimientos del vidrio en fusión y ello agrava aún más el problema de la abrasión de las paredes de la primera cuba. El hecho de que el fluidizante no sea introducido en la primera cuba permite conservar una mayor viscosidad en la primera cuba. Además, como el fluidizante se introduce en al menos otra cuba con temperatura más baja que la primera cuba, se introduce en un lugar en donde la viscosidad del vidrio es más elevada por el hecho de la temperatura más débil y la disminución de viscosidad que su adición produce puede ser tolerada más fácilmente por este hecho.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento para la preparación en forma continua de composiciones que comprenden sílice por fusión en un horno que comprende al menos dos cubas en serie, comprendiendo cada una de estas cubas al menos un quemador sumergido en los materiales fundidos, siendo enhornados la sílice y el fundente de la sílice en la primera cuba, siendo enhornados al menos 90% de la sílice y al menos 90% del fundente de la sílice en la primera cuba, siendo alimentado el horno con un fluidizante del cual al menos 90% se introduce en la segunda cuba del horno.

Los materiales vitrificables distintos de la sílice, el fundente de la sílice y el fluidizante son generalmente al menos un óxido de un metal tal como cromo, cobalto, cobre, níquel, selenio, circonio, titanio, manganeso, praseodimio, hierro, cinc. Estos óxidos juegan generalmente el papel de colorante u opacante.

La composición final comprende generalmente 10 a 70% en peso de SiO_2 , por ejemplo 40 a 70 % en peso de SiO_2 .

La composición final comprende generalmente 0,3 a 30% en peso de Na_2O , por ejemplo 20 a 30 % en peso de Na_2O .

La composición final comprende generalmente 5 a 30% en peso de B_2O_3 , por ejemplo 5 a 15 % en peso de B_2O_3 .

La composición final comprende generalmente 0,3 a 35% en peso (por ejemplo 3 a 20% en peso) de al menos un óxido de un elemento distinto al Si, Na y B, el cual es generalmente uno de los metales siguientes: cromo, cobalto, cobre, níquel, selenio, circonio, titanio, manganeso, praseodimio, hierro, cinc.

Especialmente en el caso de la fabricación de una frita de coloración de vidrio, la composición final puede comprender 40 a 70% en peso de SiO_2 , 20 a 30% en peso de Na_2O , 5 a 15% en peso de B_2O_3 y 3 a 20% en peso de al menos un óxido de un metal distinto al Si, Na y B, el cual es al menos uno de los metales siguientes: cromo, cobalto, cobre, níquel, selenio, circonio, titanio, manganeso, praseodimio, hierro, cinc.

La composición final puede contener óxidos de un mismo metal bajo varios grados de oxidación diferentes. Es especialmente el caso de las fritas que contienen una mezcla de Cr_2O_3 / CrO_3 o una mezcla de CuO / Cu_2O . La regulación de la relación másica de los óxidos a los diferentes grados de oxidación en el seno de la misma composición permite influenciar la coloración de la frita final. La invención permite una regulación de este tipo jugando con el carácter más o menos oxidante de la llama de los quemadores sumergidos, y más particularmente de los quemadores sumergidos de la última cuba del horno según la invención. El carácter más o menos oxidante de una llama se influencia por el ajuste de la proporción del oxidante de la llama (aire u oxígeno) en relación a la del combustible.

El horno según la invención comprende al menos tres cubas. Cuando el horno comprende tres cubas, especialmente cuando fabrica una frita de vidrio, la primera cuba se puede llevar a una temperatura que va de 1230 a 1350°C, la segunda se puede llevar a una temperatura que va de 1000°C a 1150°C y la tercera, a una temperatura que va de

900°C a 1000°C. Eventualmente, la regulación del grado de oxidación de ciertos óxidos (como los de Cu o Cr) se realiza en esta tercera cuba. En el caso de un horno con tres cubas, generalmente no se enhorna ningún material en la tercera cuba.

5 Así, generalmente, el horno según la invención comprende al menos tres cubas en serie, dos de las cubas comprende cada una medios separados para el enhornamiento, la primera al menos para enhornar la sílice y el fundente de la sílice, la segunda para enhornar los demás materiales tales como el fluidizante y/o al menos un óxido metálico.

10 Según una variante de la invención, el horno comprende al menos tres cubas en serie, llevándose la segunda a una temperatura que va de 1000°C a 1150°C y, la tercera, a una temperatura que va de 900°C a 1000°C, habiéndose introducido al menos un óxido metálico en la segunda cuba del horno, presentando el óxido varios grados de oxidación, y teniendo el o los quemadore(s) sumergido(s) de la tercera cuba una llama lo suficientemente oxidante para que el grado de oxidación del óxido aumente pasando de la segunda a la tercera cuba.

15 Por ejemplo, las diferentes cubas del horno pueden tener cada una un volumen útil (es decir igual al volumen de vidrio contenido) que va de 100 a 500 litros. Especialmente en el caso de un horno con tres cubas, la primera cuba puede tener un volumen útil que va de 250 a 350 litros, la segunda un volumen útil que va de 150 a 250 litros y la tercera un volumen útil que va de 100 a 200 litros. Por encima del volumen útil ocupado por el vidrio, se recomienda prever un volumen libre importante para cada cuba, por ejemplo de 0,3 a 1 vez el volumen útil de dicha cuba.

El vidrio fluye de la primera cuba hacia la última por gravedad. Las diferentes cubas en serie se comunican a través de ranuras o aliviaderos.

20 Las cubas se pueden adaptar a cualquiera forma, de sección cuadrada, rectangular, poligonal o incluso circular. La forma cilíndrica (sección circular, siendo vertical el eje del cilindro) es la preferida, puesto que presenta la ventaja de que el vidrio se homogeneiza más eficazmente (menos volúmenes muertos poco agitados). Esta forma cilíndrica presenta, además, la ventaja de poder utilizar refractarios, no hechos de obra, para la constitución del revestimiento de las paredes, como la utilización de un cemento refractario con aglomerante hidráulico.

25 Las cubas se pueden refrigerar por riego de agua sobre su superficie externa o por un tubo para la circulación continua de agua, enrollado y soldado sobre dicha chapa.

30 A la salida del horno según la invención, la masa fundida se puede llevar hacia un canal calentado normalmente por radiación para mejorar el afinado, o a una cubeta para el afinado. En una cubeta de este tipo, el vidrio se extiende en un pequeño espesor, por ejemplo que tiene 3 mm a 1 cm y se calienta de manera que pueda ser desgasificado eficazmente. Esta etapa de afinado se realiza generalmente entre 1050 y 1200°C. El vidrio se lleva a continuación a una planta de conformación, como una laminación (caso de la realización de frita). Una laminación, de por sí conocida, se realiza habitualmente entre 800 y 950°C y conduce a la formación de cuadrados de frita.

Así, la invención se refiere igualmente a un dispositivo para la preparación de composiciones de vidrio, el cual comprende un horno según la invención, seguido de un canal o una cubeta para el afinado.

35 El enhornado de los materiales se puede hacer con ayuda de un tornillo sin fin.

La invención permite especialmente la realización de composiciones de las siguientes fritas de coloración:

1. Frita denominada "al cromo" utilizada para conferir una coloración verde-amarilla:

25% de Na₂O,

10% de B₂O₃,

40 2,9% de óxido de cromo (mezcla Cr₂O₃ / CrO₃),

62,1% de SiO₂;

2. Frita denominada "al cobalto" utilizada para conferir una coloración azul:

25% de Na₂O,

10% de B₂O₃,

45 5% de CoO,

60% de SiO₂;

3. Frita denominada "al cobre" (mezcla de CuO / Cu₂O) utilizada para conferir una coloración azul:

25% de Na_2O ,
 10% de B_2O_3 ,
 14,7% de óxido de cobre (mezcla CuO / Cu_2O),
 0,3% de CoO ,
 50% de SiO_2 ;

Las fritas habitualmente denominadas "al níquel" o "al selenio" se pueden realizar igualmente en el marco de la invención.

La invención permite igualmente la realización de fritas para baldosas, por ejemplo la de la composición siguiente:

1% de Na_2O ,
 9% de B_2O_3 ,
 8% de Al_2O_3 ,
 6% de CaO ,
 3% de MgO ,
 6% de K_2O ,
 8% de ZrO_2 ,
 9% de ZnO ,
 50% de SiO_2 .

La invención permite igualmente la realización de una frita de vidrio al cinc como, por ejemplo, la siguiente:

ZnO	18 – 30%
SiO_2	16 – 50%
B_2O_3	10 - 25%
Al_2O_3	1 – 4%
F	0 – 5%
Óxidos alcalinos	6 - 15%
(lo más frecuente Na_2O y/o K_2O)	
TiO_2	0 – 8%,

pudiendo entrar esta última composición en la composición de un esmalte negro para el acristalamiento de automóviles tal como se describe en el documento EP 1067 100. Esta frita al cinc se puede añadir así a un vidrio rico en óxido de manganeso para producir un esmalte que contiene cinc y manganeso. Tal esmalte encuentra utilidad sobre todo en la superficie del contorno de los acristalamientos de automóviles. No obstante, la invención permite igualmente la realización directa de esmalte en el horno según la invención.

La invención permite igualmente la realización de una frita de vidrio como, por ejemplo, la siguiente:

Bi_2O_3	50 – 70%
SiO_2	15 – 30%
B_2O_3	1 - 13%
Na_2O	0,5 - 7%
Al_2O_3	0,5 – 7%

esta última composición puede entrar en la composición de un esmalte negro para el acristalamiento de automóviles, como se describe en el documento EP 0883579. Esta frita se puede añadir así a un derivado de manganeso (de tipo

óxido o carbonato) para producir un esmalte al manganeso. Un esmalte de este tipo encuentra utilidad especialmente en la superficie del contorno del acristalamiento de automóviles. No obstante, la invención permite igualmente la realización directa del esmalte al manganeso por el horno según la invención.

5 La invención permite la realización directa de un esmalte, por ejemplo el que presenta la composición siguiente: 7,7% de B_2O_3 , 45,5% de Bi_2O_3 , 12,2% de SiO_2 , 1,8% de Na_2O , 2,8% de Al_2O_3 y 30% de MnO_2 .

10 La figura 1 representa un horno con tres cubas (1,2,3) según la invención. Estas cubas están equipadas con quemadores sumergidos 4 cuyos gases hacen que la masa de vidrio sea espumosa. El nivel del vidrio está representado por 5. La sílice y el fundente de la sílice se enhornan en la primera cuba 6. El fluidizante y los óxidos de coloración se enhornan en la segunda cuba en 7. El vidrio pasa de la primera cuba hacia la segunda cuba por la ranura 8 y de la segunda cuba hacia la tercera por el aliviadero 9. La segunda cuba está equipada con una chimenea 10 para la evacuación de los humos. El vidrio abandona la tercera cuba para sufrir una etapa de afinado en la cubeta 13. Esta cubeta se calienta indirectamente a partir de quemadores 14 a través de una piedra refractaria 15. Un montaje de este tipo contribuye igualmente a la reducción de las volatilizaciones. Los humos de los quemadores 14 se escapan por la abertura 12. La composición de la frita final se evacúa a continuación por 16 para ir a la planta de laminación, no representada.

Según esta configuración del horno y en el marco de la realización de una frita de vidrio al cromo, la primera cuba se puede llevar a 1250°C, la segunda a 1100°C y la tercera a 1000°C. La tercera sirve sobre todo para la regulación del grado de oxidación del óxido de cromo, el cual se influye por el carácter más o menos oxidante de la llama de la tercera cuba.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación en forma continua de composiciones que comprenden sílice por fusión de materiales vitrificables en un horno que comprende al menos dos cubas (1,2) en serie, comprendiendo cada una de dichas cubas (1,2) al menos un quemador sumergido (4) en los materiales fundidos, calentando dichos quemadores sumergidos (4) los materiales vitrificables, siendo enhornados en la primera cuba (1) al menos 80% de la sílice y al menos 80% del fundente de la sílice, siendo calentada la primera cuba (1) a una temperatura más fuerte que la o las demás cubas del horno, siendo la diferencia de temperatura entre la primera cuba (1) y la o las demás cubas de al menos 80°C.
2. Procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** al menos 90% de la sílice y al menos 90% del fundente de la sílice se enhornan en la primera cuba.
3. Procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el horno se alimenta con un fluidizante del cual al menos 90% se introduce en la segunda cuba del horno.
4. Procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** la primera cuba se lleva a una temperatura que va de 1230 a 1350°C, y porque la o las demás cubas se llevan a una temperatura de a lo sumo 1150°C.
5. Procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** la composición final comprende 10 a 70% en peso de SiO₂, 0,3 a 30% en peso de Na₂O, 5 a 30% en peso de B₂O₃ y 0,3 a 35% en peso de al menos un óxido de un metal diferente de Si, Na y B.
6. Procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** la composición final es una frita que comprende 40 a 70% en peso de SiO₂, 20 a 30% en peso de Na₂O, 5 a 15% en peso de B₂O₃ y 3 a 20% en peso de al menos un óxido de un metal diferente de Si, Na y B.
7. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** el metal se selecciona entre cromo, cobalto, cobre, níquel, selenio, zirconio, titanio, manganeso, praseodimio, hierro, cinc.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizado porque** en la segunda cuba del horno se introduce al menos un óxido metálico.
9. Procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el horno comprende al menos tres cubas en serie, llevándose la segunda cuba a una temperatura que va de 1000°C a 1150°C y la tercera, a una temperatura que va de 900°C a 1000°C.
10. Procedimiento según la reivindicación precedente **caracterizado porque** el óxido presenta varios grados de oxidación, y porque el o los quemador(es) sumergido(s) de la tercera cuba tienen una llama suficientemente oxidante para que el grado de oxidación del óxido aumente pasando de la segunda a la tercera cuba.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición es una frita de coloración o una frita de baldosas o un esmalte.
12. Horno para la fusión en forma continua de una composición que comprende sílice, comprendiendo dicho horno al menos tres cubas (1,2,3) en serie, comprendiendo cada una de dichas cubas al menos un quemador sumergido (4) en los materiales fundidos.
13. Horno según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** dos de las cubas comprenden cada una medios separados para el enhornado.
14. Dispositivo para la preparación de composiciones de vidrio, el cual comprende un horno según una de las reivindicaciones del horno precedentes, seguido por un canal o una cubeta para el afinado.

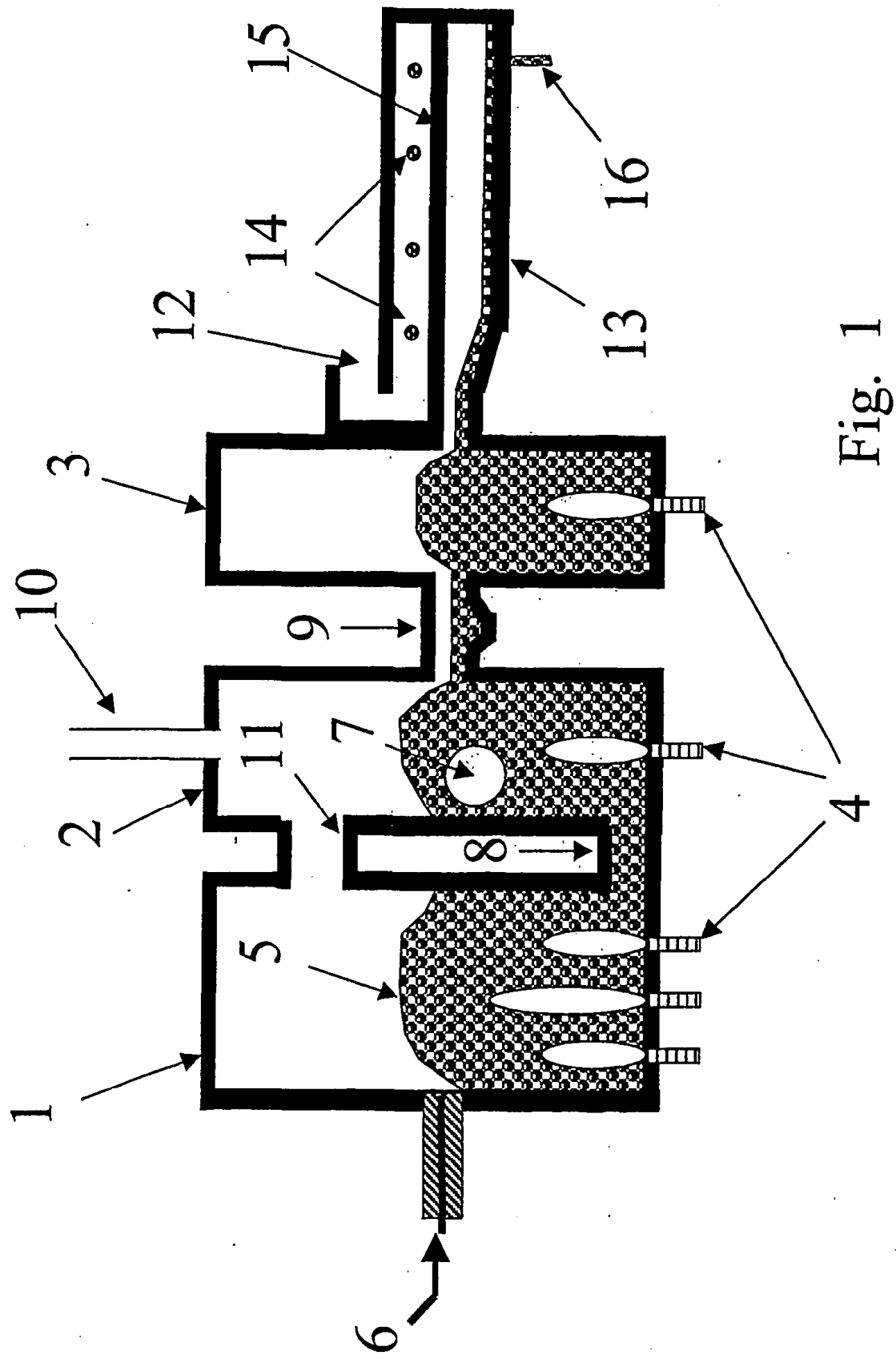


Fig. 1