

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 495**

51 Int. Cl.:

C03C 1/02 (2006.01)

C03C 3/078 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2012 PCT/GB2012/050141**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012 WO12101429**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2012 E 12702614 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2668139**

54 Título: **Un gránulo**

30 Prioridad:
27.01.2011 GB 201101387

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.09.2017

73 Titular/es:
**SIBELCO UK LIMITED (100.0%)
Brookside Hall
Sandbach, Cheshire CW11 4TF, GB**

72 Inventor/es:
**LEESE, SAMUEL MARK y
STUART, JOHN ALEXANDER**

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 634 495 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Un gránulo

5 Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un gránulo. En particular, la presente invención se refiere a un gránulo para su uso en un procedimiento discontinuo de vidrio. La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de tal gránulo, así como a un método para fabricar vidrio.

10 El vidrio es un material sólido amorfo, no cristalino. Los vidrios son típicamente frágiles y a menudo transparentes ópticamente. Un vidrio se define como un producto inorgánico de fusión que ha sido enfriado a través de su transición vítrea al estado sólido sin cristalizar. El componente principal de la mayoría de los vidrios, en uso general, es la sílice (SiO₂).

La sílice pura tiene un punto de fusión de vidrio relativamente alto de más de 2300 °C. La sílice pura se puede 15 transformar en vidrio para aplicaciones especiales. Sin embargo, es común añadir sustancias al vidrio común para simplificar el procesamiento. Un componente añadido a sílice en un vidrio es carbonato de sodio (Na₂CO₃) que baja el punto de fusión a aproximadamente 1500 °C. Sin embargo, el carbonato de sodio hace que el agua de vidrio sea soluble, lo cual es usualmente indeseable, por lo que a menudo se añade cal (óxido de calcio, CaO) para proporcionar una mejor durabilidad química. A veces se añade algo de óxido de magnesio (MgO) y/o óxido de 20 aluminio (Al₂O₃), también para proporcionar una mejor durabilidad química. Muchos vidrios tienen otros ingredientes añadidos para cambiar sus propiedades, dependiendo de su función.

El vidrio común se produce generalmente en un proceso de dos etapas, y después se forma para que sea adecuado para una variedad de aplicaciones.

El primer paso es la mezcla por lotes. La mezcla de ingredientes para formar el vidrio (típicamente sílice, carbonato 25 de sodio, carbonato de calcio y vidrio reciclado, junto con pequeñas cantidades de otros ingredientes traza) se mezclan, para asegurar una mezcla uniforme de ingredientes, y introducen en el horno.

En la segunda etapa, la mezcla se calienta a aproximadamente 1450 °C, donde los ingredientes se funden, se producen diversas reacciones químicas y se desarrollan CO₂ y SO₃. Estas reacciones químicas forman vidrio 30 fundido (o "solución de vidrio") que se puede moldear y enfriar.

El horno más común utilizado para la fabricación de la solución de vidrio es un tipo regenerativo continuo, con los 35 puertos laterales o los terminales conectando bloques refractarios en el interior del horno de fundición. Los bloques conservan el combustible actuando como intercambiadores de calor; los productos de combustión de combustible calientan el aire de combustión entrante. El vidrio fundido es refinado (acondicionamiento térmico) y luego es prensado, soplado, estirado, laminado o flotado, dependiendo del producto final.

La patente británica número GB 1331673 se refiere a un procedimiento para fabricar lotes de vidrio en forma de 40 pastillas. El documento GB 1331673 analiza las desventajas asociadas con lotes de vidrio sueltos, es decir, mezclas sueltas de los ingredientes que se combinan en una solución de vidrio. Los lotes de vidrio suelto se utilizan en muchos procesos de fabricación de vidrio. Los lotes de vidrio suelto dan una fuerte tendencia al polvo durante el pesaje, la mezcla y la carga. Esto pone en peligro la salud de aquellos que están involucrados en la preparación de la hornada y la fusión del vidrio. El uso de un lote suelto también tiene la desventaja de que el calor se pierda de la parte superior del horno de fundición durante el proceso de fusión discontinua. En este sentido, la fusión por lotes 45 requiere el uso de una gran cantidad de energía, dadas las temperaturas involucradas. La pérdida de calor es una desventaja porque los fabricantes de vidrio se esfuerzan por minimizar su uso de energía, es decir, para ser más eficientes, minimizando así su impacto ambiental y ahorrando costes.

El documento GB 1331673 analiza la idea de granular lotes de vidrio. La formación de agregados granulares o 50 gránulos durante la granulación tiene lugar impartiendo un movimiento rotatorio al lote durante la inyección simultánea de un líquido dividido más fino, por ejemplo, agua o una solución de aglutinante y agua. Estos gránulos son más fáciles de transportar que los lotes sueltos y son menos perjudiciales para la salud porque no emiten polvo.

Durante el procedimiento de fabricación del vidrio, es necesaria la fusión de los diversos constituyentes de los 55 componentes sólidos del vidrio. Los lotes granulados anteriores y/o los lotes sueltos utilizados en el proceso de fabricación de vidrio han sido mezclas homogéneas de los componentes requeridos en el vidrio.

El documento US 4418153 desvela el uso de gránulos discontinuos de vidrio en capas en un proceso de fabricación de vidrio. Se dice que éstas son composiciones homogéneas desde el interior del gránulo hasta la superficie. El

método en capas se usó en el documento US 4418153 como una nueva forma de formar gránulos en lote de vidrio de una manera relativamente eficiente. Los gránulos producidos en el documento US 4418153 son gránulos de vidrio para composiciones de vidrio de silicato, cuyo uso principal es vidrio plano, vidrio de recipientes, uso en iluminación, uso en laboratorio, bombillas y vasos, así como en instalación de fibra de vidrio. Las capas en los 5 gránulos proporcionan capas de la misma composición

Para reiterar, los gránulos en lote de vidrio producidos en el documento US 4418153 tienen una composición transversal homogénea desde el interior hasta la superficie.

10 Un proceso para la producción de gránulos en lotes de vidrio estratificados también se analiza en la patente US 4354864. Este documento describe un denominado "mezclador Lancaster" que se usa para preparar gránulos en lotes de vidrio estratificados.

El documento PCT/US03/05962 analiza las trayectorias de reacción tomadas por los componentes en lotes de 15 materia prima al reaccionar entre sí en un proceso de fusión de vidrio.

El documento PCT/US03/05962 identifica problemas con la producción de vidrio debido a la segregación de los componentes, lo que reduce la eficiencia.

Como se ha mencionado en el documento PCT/US03/05962, sólo en la industria del vidrio estadounidense se 20 utilizan anualmente más de 250 trillones de BTU para producir aproximadamente 21 millones de toneladas de productos de vidrio; aproximadamente el 80 % de esta energía es suministrada por gas natural. La fusión de una tonelada de vidrio, en teoría, sólo requiere unos 2,2 millones de BTU, pero en realidad puede oscilar entre 4,7 y 6,9 millones de BTU por tonelada debido a pérdidas e ineficiencias. Teniendo en cuenta esta discusión, existe una necesidad en la técnica de hacer la fabricación del vidrio más eficiente, de modo que se requiera menos energía por 25 unidad de vidrio fabricada.

Una forma de mitigar este problema proporcionado por el documento PCT/US03/05962 es pre-combinar selectivamente ciertos componentes de una receta de lote de vidrio, antes de introducir la composición en lote global en un tanque de fusión de horno. Estas combinaciones de ingredientes se crean en una pluralidad de elementos de 30 reacción discretos formados mientras que se granulan diferentes combinaciones de materiales. También se desvelan procesos de producción similares en el documento US 2008/0087044. En un proceso de producción de vidrio típico, usando lotes de vidrio en forma de gránulos, o lotes sueltos, los lotes se introducen en el horno y hay un gradiente de calor por el horno. En otro proceso de producción de vidrio, hay una temperatura constante en el horno. Los componentes se mezclan todos juntos en el horno y hay varias reacciones complicadas que finalmente conducen a la producción de vidrio.

35 Típicamente, en un proceso de fusión de vidrio, la adición de sílice da como resultado una alta viscosidad de la solución de vidrio. Por lo tanto, la adición de todos los ingredientes como una mezcla sin procesar al comienzo de un proceso de fusión da como resultado una viscosidad relativamente alta de toda la mezcla. Una viscosidad más alta significa que se requiere más energía para fundir todos los componentes en la solución de vidrio. La viscosidad 40 globalmente alta general significa que hay un punto de fusión globalmente más alto de los componentes.

Por lo tanto, sería preferible tener una viscosidad lo más baja posible antes de la adición de sílice a la mezcla de reacción. En otras palabras, sería preferible que los componentes de fusión de una solución de vidrio fundido sea un orden específico antes de la adición de sílice de modo que la energía total requerida para fundir los componentes de vidrio sea menor antes de la adición de sílice.

45 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona, un gránulo para su uso en un procedimiento por lotes de vidrio, que comprende:

un núcleo que comprende sílice (SiO₂), una capa eutéctica o casi eutéctica sobre el núcleo, y una capa no eutéctica sobre la capa eutéctica o casi eutéctica.

50 Se cree que los gránulos de la presente invención actúan para hacer más eficientes los procesos de fusión de vidrio, cuando se comparan con formas anteriores de fabricación de vidrio. El uso de los gránulos de la presente invención en un proceso de fusión de vidrio utiliza menos energía por unidad de vidrio producida que en comparación con los gránulos anteriores y/o los lotes sueltos utilizados en la producción de lotes de vidrio.

55 Preferiblemente, en el que la capa casi eutéctica varía en composición en hasta un 10 % en % p/p de una composición eutéctica.

Además, preferiblemente, en el que la capa casi eutéctica varía en composición hasta un 9 %, o un 8 %, o un 7 %, o un 6 %, o un 5 %, o un 4 %, o un 3 %, o un 2 % o un 1 % en % p/p de una composición eutéctica. El gránulo comprende:

una capa eutéctica o casi eutéctica sobre el núcleo y,
una capa no eutéctica sobre la capa eutéctica o casi eutéctica.

5 Ventajosamente, comprende:

dos capas eutécticas o casi eutécticas sobre el núcleo.

Preferentemente, comprende:

10

tres o más capas eutécticas y/o casi eutécticas sobre el núcleo.

Más preferiblemente, en el que las capas eutéctica o casi eutéctica son continuas.

15 Opcionalmente, en el que el núcleo comprende además trazas de ingredientes de un vidrio.

Ventajosamente, en el que el núcleo comprende uno o más decolorantes.

Preferiblemente, en el que uno o más decolorantes comprenden selenio, selenita de bario y/o óxido de erbio.

20

Además, preferiblemente, en el que al menos una de las capas eutécticas consiste esencialmente en una mezcla eutéctica de SiO_2 y Na_2O .

Ventajosamente, en el que al menos una de las capas consiste esencialmente en una mezcla de Na_2CO_3 y CaCO_3 .

25

Preferiblemente, en el que el gránulo comprende:

un núcleo que comprende sílice (SiO_2),

una primera capa eutéctica o capa casi eutéctica sobre el núcleo que consiste esencialmente en una mezcla eutéctica o casi eutéctica de SiO_2 y Na_2O , y

30

una segunda capa sobre la primera capa eutéctica que consiste esencialmente en una mezcla de Na_2CO_3 y CaCO_3 .

Más preferiblemente, en el que el núcleo y la una o más capas están unidos entre sí por un aglutinante.

35

Opcionalmente, en el que el aglutinante es agua, una solución acuosa de silicato de sodio, una solución acuosa de carbonato de sodio, arcilla o cemento.

Ventajosamente, en el que el gránulo comprende todos los ingredientes para preparar un vidrio mediante un proceso discontinuo.

40

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método para fabricar un gránulo para su uso en un proceso discontinuo de vidrio; comprendiendo el gránulo un núcleo que comprende sílice (SiO_2), y una o más capas sobre el núcleo, siendo al menos una de las capas sobre el núcleo una capa eutéctica o una capa casi eutéctica; comprendiendo el proceso las etapas de:

45

granular los componentes del núcleo que comprenden sílice y,

granular los componentes de la primera capa eutéctica o casi la capa eutéctica, y el núcleo granulado que comprende sílice, de manera que los componentes de la primera capa eutéctica o de una capa casi eutéctica forman una capa eutéctica o casi eutéctica sobre el núcleo y, granular los componentes de una capa no eutéctica sobre el gránulo que comprende un núcleo que comprende sílice (SiO_2) y una capa eutéctica o una capa casi eutéctica.

50

Preferiblemente, en el que la capa casi eutéctica varía en composición en hasta un 10 % en % p/p de una composición eutéctica.

Además, preferiblemente, en el que la capa casi eutéctica varía en composición hasta un 9 %, o un 8 %, o un 7 %, o un 6 %, o un 5 %, o un 4 %, o un 3 %, o un 2 % o un 1 % en % p/p de una composición eutéctica. Comprende la etapa de:

granular los componentes de una capa no eutéctica sobre el gránulo que comprende un núcleo que comprende sílice (SiO_2) y una capa eutéctica o una capa casi eutéctica.

Preferiblemente, comprende además la etapa de:

- 5 granular una capa eutéctica adicional o una capa casi eutéctica sobre el núcleo.

Además, preferiblemente, comprende adicionalmente la etapa de:

granular tres o más capas eutécticas y/o casi eutécticas sobre el núcleo.

- 10 Ventajosamente, comprende además la etapa de incluir ingredientes traza de un vidrio en el núcleo.

Preferiblemente, comprende además la etapa de incluir uno o más decolorantes en el núcleo, preferiblemente en el que los decolorantes son selenio, selenita de bario y/o óxido de erbio.

- 15 Más preferiblemente, en el que la etapa de granulación de los componentes de la primera capa eutéctica o capa casi eutéctica incluye la granulación de una mezcla eutéctica o mezcla casi eutéctica de SiO_2 y Na_2O sobre el núcleo.

Ventajosamente, en el que la etapa de granulación de los componentes de una capa no eutéctica sobre el gránulo incluye la granulación de una mezcla de Na_2CO_3 y CaCO_3 .

- 20 Preferiblemente, que comprende además la etapa de unión del núcleo y la una o más capas junto con un aglutinante, opcionalmente, en el que el aglutinante es agua, una solución acuosa de silicato de sodio, una solución acuosa de carbonato de sodio, arcilla o cemento.

La presente invención también proporciona un método de fabricación de vidrio, que comprende las etapas de:

- 25 introducir uno o más gránulos que comprenden un núcleo que comprende sílice (SiO_2), una capa eutéctica o casi eutéctica sobre el núcleo, y una capa no eutéctica sobre la capa eutéctica o casi eutéctica, en un horno de fundición de vidrio, calentar el uno o más gránulos para producir una solución de vidrio, y enfriar la solución de vidrio para hacer un vidrio.

- 30 Preferiblemente, en el que la capa casi eutéctica varía en composición en hasta un 10 % en % p/p de una composición eutéctica.

Además, preferiblemente, en el que la capa casi eutéctica varía en composición hasta un 9 %, o un 8 %, o un 7 %, o un 6 %, o un 5 %, o un 4 %, o un 3 %, o un 2 % o un 1 % en % p/p de una composición eutéctica.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de vidrio, que comprende las etapas de:

- 35 introducir uno o más gránulos de acuerdo con lo anterior en un recipiente de reacción, calentar el uno o más gránulos para producir una solución de vidrio y, enfriar la solución de vidrio para hacer un vidrio.

- 40 A continuación se describen realizaciones de la invención con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es una vista en sección transversal de un gránulo ejemplar que es aproximadamente esférico.

La figura 2 es una representación esquemática de un horno por lotes de vidrio.

La figura 3 es un diagrama de fases que muestra el sistema completo para una masa fundida de vidrio de Na_2O , CaO y SiO_2 .

- 45 La figura 4 es un diagrama de fases que muestra en detalle una parte del diagrama de fases de la figura 3.

La figura 5 es un diagrama de fases que muestra un corte a través del diagrama de fases de la figura 4.

La figura 6 es un diagrama de fases que muestra un corte a través del diagrama de fases de la figura 4.

Protocolo de fabricación de un gránulo de vidrio estratificado:

- 50 La fabricación de uno o más gránulos de vidrio estratificados de acuerdo con la presente invención requiere un proceso discontinuo secuencial en el que se ponderan con precisión las cantidades predeterminadas de materiales contenidos en el núcleo, habiendo primero corregido cualquier humedad incluida. Estos ingredientes se introducen en un mezclador adecuado y se homogeneizan. Cuando los ingredientes del núcleo se mezclan a fondo, se añade un aglutinante adecuado, si se requiere. Los aglutinantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, agua, silicatos de sodio, carbonato de sodio, aglutinantes químicos orgánicos e inorgánicos y cementos disponibles en la industria. La mezcla de los componentes del núcleo se continúa hasta que se produce la granulación. Los diversos tiempos, energías, temperaturas y la necesidad de secado son específicos para cada tipo de mezclador, y se pueden seleccionar según sea necesario.

Después de la creación del núcleo, se añaden capas progresivas de constituyentes al núcleo en un proceso secuencial, ya sea en un dispositivo mezclador o en varios dispositivos mezcladores en serie. La creación de cada capa requiere pesar previamente y mezclar los componentes de capa deseados. Los diversos tiempos, energías, 5 temperaturas y la necesidad de secado son específicos para cada tipo de mezclador, y se pueden seleccionar según sea necesario.

En las fases posteriores de preparación de gránulos de acuerdo con la presente invención, el secado o precalentamiento de los componentes de cada capa puede usarse para consolidar y secar los gránulos, o 10 acondicionar los gránulos para su posterior adición a un lote de vidrio, respectivamente.

La mezcla, combinación, formación de gránulos de núcleo y, posteriormente, además, la estratificación también pueden llevarse a cabo en una serie de diferentes fases de mezcla. Esto depende del mezclador que se utilice y de la preferencia del usuario, es decir, esto puede depender del tipo de vidrio a fabricar por los gránulos. 15

La patente de Estados Unidos n.º 4418153 describe un mezclador que podría usarse para preparar un gránulo de vidrio estratificado de acuerdo con una realización de la presente invención.

En un proceso ejemplar para formar un gránulo estratificado, cada una de las mezclas de capas se mezclan 20 previamente, se trituran y/o se muelen, según se requiera, mediante un método adecuado que incluye, pero sin limitarse a, triturar, laminar y moler. En el gránulo no limitante ejemplar analizado a continuación, se preparó un gránulo de tres capas, siendo la capa interna, o núcleo, la arena de sílice "fina" (SiO_2), sin necesidad de mezclar o moler. La segunda capa es una mezcla eutéctica de la misma arena de sílice (SiO_2) que la capa interna mezclada con Na_2O . La capa exterior incluye piedra caliza (CaCO_3) y carbonato sódico (Na_2CO_3), que se mezcló y se trituró 25 utilizando un molino de rodillos para reducir el gran tamaño de partícula de la caliza y asegurar la homogeneidad de la mezcla.

La cantidad deseada de la capa interior, o núcleo, se puso en una peletizadora Eirich™. Los ejemplos de peletizadoras Eirich™ varían desde tipos pequeños R11 hasta tipos de producción, por ejemplo, tipos DE 22; 30 aunque, pueden usarse otros tipos de peletizadoras. La peletizadora Eirich™ se hizo funcionar a una velocidad de rotación de la bandeja de 20 a 200 rpm y una velocidad de rotación del brazo del mezclador de 0 a 500 rpm. Las temperaturas del recipiente y del material se controlaron entre 0 y 60 °C. A medida que el material cayó alrededor del recipiente, se introdujo una pulverización de niebla fina de un aglutinante disuelto en agua a una solución al 5-50 %, después de añadir del 0,5 al 2 % en peso seco del aglutinante seleccionado, en este caso una solución de silicato 35 sódico (pero pueden usarse otros aglutinantes), se introdujo a un nivel para hacer que el material se agregase en gránulos finos. La formación de gránulos se produce en pocos segundos, pero puede tardar hasta 5 minutos en que los gránulos alcancen un tamaño y una forma uniformes (generalmente esféricos).

Una vez que los gránulos tenían un tamaño similar, se emplearon dos posibilidades para introducir la siguiente capa. 40

La primera posibilidad era descargar los gránulos y preparar adicionalmente los gránulos secuencialmente en una serie de mezcladores similares, mediante la adición de una mezcla de una segunda capa eutéctica correctamente pesada, mezclada y proporcionada. Los materiales para la segunda capa se introdujeron junto con adiciones de 45 aglutinante adicionales para mantener húmeda la superficie de los gránulos en crecimiento de manera que el material recién añadido se adhería preferiblemente a los gránulos existentes. La formación de la segunda capa tarda de 5 segundos a 5 minutos, dependiendo del volumen y tamaño de los componentes de la segunda capa.

La segunda posibilidad es introducir los materiales para la segunda capa en la misma peletizadora que los gránulos hechos en la formación del núcleo. 50

En esta segunda posibilidad, el segundo material se introdujo lentamente, junto con adiciones de aglutinante adicionales para mantener húmeda la superficie de los gránulos en crecimiento de manera que el material recién añadido se adhería preferiblemente a los gránulos existentes.

55 A continuación, se introdujo el tercer material de la misma manera.

Los gránulos resultantes de ambas opciones mencionadas anteriormente tenían unas dimensiones de aproximadamente 8 mm. Los gránulos se transfirieron luego a, y se secaron, en un horno con ventilador a 110 °C hasta una masa constante en la preparación para ensayos y evaluación, y uso posterior en un proceso de

fabricación de vidrio.

Se producen etapas similares de formación de capas con cada capa posterior hasta que se forman los gránulos finales con el número deseado de capas, teniendo cada capa su propia composición química, para cualquier conjunto de propósitos particulares de los gránulos. Las capas pueden seleccionarse para dar a los gránulos una constitución particular para su química deseada en lotes de vidrio, y con una secuencia de liberación química deseada para el funcionamiento óptimo del proceso de fusión.

Ejemplo de un gránulo estratificado:

10 Haciendo referencia ahora a la figura 1, se muestra en sección transversal un gránulo que se puede fabricar como se ha indicado anteriormente.

15 El ejemplo no limitativo ilustrado en la figura 1 se refiere a un gránulo para su uso en un procedimiento discontinuo de vidrio que se aproxima a un gránulo esférico. El gránulo aproximadamente esférico de la figura 1 tiene una capa media B y una capa externa C, ambas aproximadas a esferas huecas. La capa media B rodea la esfera central A. La esfera central A es la capa más interna, o núcleo, del gránulo. La capa externa C rodea la capa media B. La capa media B es continua en el sentido de que la capa externa C no entra en contacto con la esfera central A.

20 Observando el gránulo aproximadamente esférico en la figura 1, las relaciones en volumen de la esfera central y las capas esféricas concéntricas, con $r_A = r_B = r_C$, son como se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Relaciones en volumen de la esfera central y capas esféricas concéntricas con $a = b = c$

		r (cm)	V (cm ³)	Relación en volumen
Volumen de la esfera A	$\frac{4}{3} \cdot (\pi) \cdot r_A^3$	1,00	4,1888	1,0000000
Volumen de la esfera hueca B	$\frac{4}{3} \cdot (\pi) \cdot (r_A+r_B)^3 - \frac{4}{3} \cdot (\pi) \cdot r_A^3$	1,00	29,3215	7,0000000
Volumen de la esfera hueca C	$\frac{4}{3} \cdot (\pi) \cdot (r_A+r_B+r_C)^3 - \frac{4}{3} \cdot (\pi) \cdot (r_A+r_B)^3$	1,00	79,587	19,0000000

25 En este ejemplo, el gránulo aproximadamente esférico de la figura 1 tiene un radio total ($r_A+r_B+r_C$) de 3 cm.

En este sistema A, B y C, para una relación en volumen 1:1:1 para cada una de la esfera A y las esferas huecas B y C, se calcula r, para cada uno de A (r_A), B (r_B) o C (r_C), como se muestra en la tabla 2.

30 **Tabla 2: Relaciones de radio para relaciones en volumen 1:1:1 en un sistema de 3 componentes**

		r (cm)	V (cm ³)	Relación en volumen
Volumen de la esfera A	$\frac{4}{3} \cdot (\pi) \cdot r_A^3$	2,0000	33,5103	1,0000000
Volumen de la esfera hueca B	$\frac{4}{3} \cdot (\pi) \cdot (r_A+r_B)^3 - \frac{4}{3} \cdot (\pi) \cdot r_A^3$	0,5198	33,5103	0,9999991
Volumen de la esfera hueca C	$\frac{4}{3} \cdot (\pi) \cdot (r_A+r_B+r_C)^3 - \frac{4}{3} \cdot (\pi) \cdot (r_A+r_B)^3$	0,3647	33,5103	0,9999999

Composicionalmente, un vidrio de Na-Ca-Si típico tiene la composición indicada en la tabla 3.

Tabla 3: Composición de un vidrio de Na-Ca-Si típico (% en peso)

Óxido	% en peso
SiO ₂	70
CaO	12,5
Na ₂ O	12,5
Total	98

35 (El resto se compone de constituyentes traza)

En este ejemplo no limitativo, como se muestra por el gránulo de la figura 1, la esfera central A, o núcleo, está constituida por sílice y constituyentes traza, la capa media B está formada por una mezcla eutéctica SiO₂-Na₂O, y la

capa externa C está constituida por una mezcla de Na_2CO_3 - CaCO_3 . Aproximando la esfera central A como si incluyera únicamente sílice, las cantidades y relaciones en volumen de los constituyentes son como se muestra en la tabla 4.

5 **Tabla 4: Relaciones en volumen para la composición dada en la Tabla 3, usando carbonatos para Na y Ca**

Capa	Material	% en peso de Material (Total)	% en peso usando solamente Na_2CO_3	% en peso de materia prima (normalizado)
Esfera central (A)	SiO_2 (99,5%)	54,18	54,18	53,25
Capa media (B)	SiO_2 (75%)	15,82	15,82	15,55
	Na_2O (25%)	5,27	9,02	8,86
Capa exterior (C)	Na_2CO_3 (45%)	10,23	10,23	10,05
	CaCO_3 (55%)	12,50	12,5	12,29
	Totales	98,00	101,74	100,00

Capa	Material	Densidad (g/cm^3)	% en vol	% en vol normalizado
Esfera central (A)	SiO_2 (99,5%)	2,70	19,72	50,23
Capa media (B)	SiO_2 (75%)	2,70	5,76	14,67
	Na_2O (25%)	2,53	3,50	8,92
Capa exterior (C)	Na_2CO_3 (45%)	2,27	4,43	11,28
	CaCO_3 (55%)	2,10	5,85	14,90
	Totales		39,26	100,00

Por lo tanto, los valores r para las longitudes de r_A , r_B y r_C , de la figura 1, se calculan como se muestra en la tabla 5.

Tabla 5: Volumen/radio de las tres capas resultantes de la composición de la Tabla 3, y las relaciones de óxidos en la Tabla 4

10

Volumen requerido de cada capa (% de volumen total)	Relación en vol ajustada para hacer la esfera central con vol = 1,0	r (cm)	V (cm^3)
50,23	1,000000	2,0000000	33,51032164
23,59	0,469527	0,2738120	15,73356208
26,18	0,521135	0,2420968	17,46340979
Relación en volumen calculada	Diferencia de la relación en volumen requerida		
1,000000	0,000000		

0,469514	-0,000013		
0,521135	0,000001		

En este ejemplo, el aglutinante para las diferentes capas es una solución de agua y silicato de sodio. En otras realizaciones, el aglutinante para las diferentes capas puede ser una solución de carbonato de metal alcalino en agua u otro aglutinante adecuado.

5

En este ejemplo, los gránulos se han aproximado como esferas. Este ejemplo se ha seleccionado para mostrar los cálculos requeridos para medir los volúmenes y las cantidades de los diferentes constituyentes de los gránulos de ejemplo, de manera que las capas deseadas son capas eutécticas, cuando sea apropiado. Los gránulos pueden hacerse de otras formas y tamaños, por ejemplo, los gránulos pueden parecerse a un ovoide, un cilindro, un prisma, un cuboide, un cubo, una pirámide, un cono o cualquier otra forma tridimensional.

10

Las capas y/o capas eutécticas pueden ser formas tridimensionales equivalentes al núcleo, o pueden ser formas diferentes. El importante cálculo anterior es la cantidad de cada sustancia para llegar a capas eutécticas, según sea necesario.

15

Teniendo diferentes capas formadas por diferentes sustituyentes, en el ejemplo no limitante anterior, un núcleo que comprende sílice (A), una capa eutéctica media (B) y una capa externa (C), los gránulos de ejemplo de la presente invención se pueden introducir en una solución de vidrio a una cierta temperatura que funde la capa externa. En este ejemplo, la capa exterior no es estrictamente una capa eutéctica, pero se convierte en eutéctica como cuando se encuentra y se disuelve en una solución de vidrio. Cuando la capa exterior (C) se funde en vidrio ya fundido, la mezcla permanece dentro de la fase líquida, esta es la capa acondicionadora que comienza a mover la mezcla de vidrio a una mezcla de viscosidad más baja, más agresiva (pH alto, es decir, alcalina) por lo que puede reaccionar más fácilmente con otros minerales que están disponibles durante reacciones adicionales. Los sustituyentes de la capa externa pueden fundirse y hacerse reaccionar hasta, o cerca de, completar su reacción deseada, no habiéndose fundido la capa eutéctica media (B) o habiéndose fundido sólo parcialmente. En ese punto, la temperatura de la solución de vidrio puede aumentarse hasta un nivel que funde la capa eutéctica media (B) en o cerca de su punto eutéctico. En un ejemplo alternativo, en el que la masa fundida de vidrio se mantiene a una temperatura generalmente constante, la capa eutéctica media (B) se funde a una velocidad mayor que las capas en la tecnología de dosificación estándar de vidrio. La reacción de los sustituyentes de la capa eutéctica media puede fundirse y hacerse reaccionar hasta, o cerca de, completar su reacción deseada, sin que el núcleo (C) se haya fundido. En ese punto, la temperatura de la solución de vidrio puede aumentarse hasta un nivel que funde el núcleo (C). En un ejemplo alternativo, en el que la masa fundida de vidrio se mantiene a una temperatura generalmente constante, el núcleo (C) se funde y reacciona con el cristal parcial ya líquido a una velocidad mayor que la sílice presente en la tecnología de lotes de vidrio estándar. En este punto se han producido otras reacciones deseables antes de la introducción de sílice fundida en la solución de vidrio. La introducción de sílice fundida en la solución de vidrio eleva la viscosidad de la solución de vidrio, pero no interfiere con otras reacciones que ya se han producido durante la fusión y la reacción de las capas exteriores.

En la realización no limitante de la figura 1, la capa eutéctica media B es eutéctica en el sentido de que la composición química, es decir, la relación de SiO_2 y Na_2O , da como resultado que la masa fundida de vidrio líquida alcance su punto eutéctico. En otras realizaciones, la composición química de la capa eutéctica, por ejemplo, las cantidades relativas de SiO_2 y Na_2O en la capa eutéctica media de la figura 1, pueden ser tales que la capa sea casi eutéctica. Una casi eutéctica todavía da como resultado mayores eficiencias energéticas, en relación con la tecnología por lotes de vidrio conocida, pero las eficiencias energéticas no son tan grandes como si la capa fuera eutéctica como tal. En otras palabras, los gránulos de la presente invención pueden tener capas casi eutécticas y todavía proporcionar efectos beneficiosos. Una capa casi eutéctica está próxima a la composición de una capa eutéctica, variando la composición química variando en hasta un 10 % en peso de la composición de una capa eutéctica. En otras realizaciones, la composición química de la capa casi eutéctica varía hasta el 9 %, 8 %, 7 %, 6 %, 5 %, 4 %, 3 %, 2 % y 1 % en peso de la composición de una capa eutéctica. En el ejemplo de la capa eutéctica B, donde en la Tabla 4 anterior los constituyentes son SiO_2 al 75 % p/p y Na_2O es al 25 % p/p, un casi eutéctico que varía hasta el 10 % en peso de la composición de un eutéctico tiene composiciones de SiO_2 al 65 % p/p y Na_2O 35 % p/p con respecto a SiO_2 al 85 % p/p y Na_2O al 15 % p/p.

En realizaciones alternativas no según la invención (no mostradas), no hay capa externa C y sólo hay un núcleo A, rodeado por una capa eutéctica externa o casi eutéctica B. En otra realización adicional (no mostrada), hay una capa adicional eutéctica, casi eutéctica o no eutéctica sobre la capa C, denominada capa D, que es la capa externa D. En otras realizaciones, hay capas adicionales hasta cualquier número de capas eutécticas, casi eutécticas o no

55

eutéticas (n capas) sobre el núcleo. Los ejemplos del número de capas eutécticas, casi eutécticas o no eutécticas sobre el núcleo que comprende sílice son: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y cualquier otro número. Las capas pueden estar en cualquier combinación de capas eutécticas, casi eutécticas y no eutécticas. Por ejemplo, sólo una capa puede ser una capa eutéctica, sólo una capa puede ser una capa casi eutéctica, más de una capa puede ser una capa eutéctica, más de una capa puede ser una capa casi eutéctica; estando separadas las más de una capa eutéctica y/o capas casi eutécticas por capas no eutécticas, o capas eutécticas, o capas casi eutécticas, en cualquier combinación posible.

En el ejemplo no limitante de la figura 1, las capas son continuas en el sentido de que la capa C no contacta con la capa A. En otras realizaciones, las capas no son continuas. Por ejemplo, una capa puede cubrir otra capa o núcleo, pero dentro de esa capa pueden existir los constituyentes de otra capa en forma de partículas separadas.

Método de fabricación de vidrio

Haciendo referencia a la figura 2, se representa esquemáticamente un horno de fundición de vidrio 22. Se han hecho varios gránulos 20 usando los métodos descritos anteriormente. Los gránulos 20 se introducen en el horno de fusión de vidrio 22. Los gránulos 20 pueden ser del tipo ilustrado en la figura 1, y analizados anteriormente.

El horno de fundición de vidrio 22 se calienta mediante calentadores (no mostrados). El horno de fundición de vidrio 22 puede calentarse a una temperatura constante a lo largo de su longitud. El horno de fundición de vidrio 22 puede tener también un aumento de la temperatura a lo largo de toda o parte de su longitud. La flecha 23 muestra generalmente un aumento de temperatura desde la parte superior del horno hasta el fondo del horno. En la parte inferior del horno, la flecha 25 muestra el paso del vidrio fundido una vez que se ha fundido y se ha hecho reaccionar en el horno de vidrio 22. El vidrio fundido extraído del horno puede procesarse ya que es estándar para el vidrio fundido, por ejemplo, para hacer recipientes de cristales y otros artículos de vidrio.

Hay dos líneas de límite ilustradas por las líneas discontinuas 21 y 24 en la figura 2. Estas dos líneas de límite generalmente muestran diferentes interfases entre reactantes en el horno de vidrio 22. Cuando los gránulos 20 se añaden al horno de vidrio, son gránulos sólidos. Las diferentes capas de los gránulos se funden secuencialmente y a diferentes temperaturas, bajando por el horno de vidrio 22 hacia la salida (indicada por la flecha 25). En las interfases, indicadas por las líneas discontinuas 21 y 24, las diferentes capas del gránulo reaccionan con la masa fundida de vidrio ya fundida. En otras palabras, después de la línea 24, todo el contenido del gránulo se funde y está reaccionando.

En la interfase 24, por ejemplo, el vidrio fundido reacciona con diferentes capas de los gránulos.

La figura 2 es esquemática en el sentido de que puede haber más o menos de las interfases indicadas en general por las líneas 21 y 24, dependiendo del número de capas del gránulo, las temperaturas elegidas a lo largo de la longitud del horno y las características químicas específicas de cada capa de los gránulos.

Los gránulos de la presente invención se pueden usar para fabricar vidrio. Un proceso ejemplar para hacer vidrio requiere la adición de gránulos en la parte superior de un horno que ya contiene una solución de vidrio, como se muestra esquemáticamente en la figura 2 y como se ha analizado anteriormente.

Cuando se hace referencia a una solución de vidrio, es común referirse a la termodinámica de la solución de vidrio con referencia a la temperatura a la que se producen diferentes etapas y/o características de la masa fundida de vidrio. Por ejemplo, es común referirse a la temperatura a la que se alcanza una viscosidad particular de la solución de vidrio.

En el gránulo ejemplar, como se muestra en la figura 1 y se ha descrito anteriormente, la capa externa C actúa como un acondicionador de lote de vidrio de tal manera que reduce la viscosidad del vidrio fundido y eleva los niveles de álcali de la masa fundida produciendo un vidrio fundido agresivo.

La capa media B tiene química eutéctica de fusión y se funde de 800 a 820 °C. El vidrio fundido preacondicionado reacciona con esta capa para dar una viscosidad log 2 poise (equivalente a 10 Pa.s) de 1147 a 1368 °C (a relaciones de carga de lote con respecto al vidrio de 1:4 y 1:1 respectivamente). La disolución final del núcleo A reintroduce la sílice en un lote de vidrio deficiente en sílice y agresivo que está en una condiciones de disolver activamente la sílice restante.

Las unidades de viscosidad se pueden considerar como sigue:

$$10 \text{ Poise} = 10 \text{ P} = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$\log(\text{viscosidad en Poise}) = \log(\text{viscosidad en Pa}\cdot\text{s}) + 1$$

$$\text{viscosidad log 2 poise} = 100 \text{ Poise} = 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

La eficiencia relativa de cada etapa de la disolución de cada una de las capas se puede mejorar introduciendo agentes que liberan agentes formadores de burbujas dentro del núcleo, por ejemplo, sulfato de sodio.

10 La Tabla 6 a continuación muestra las temperaturas a las que la masa fundida de vidrio alcanza un log 2 poise con referencia al gránulo ejemplar mostrado en la figura 1 y analizado anteriormente a las respectivas velocidades de carga.

Tabla 6: Temperaturas (en grados C) a las que se alcanza una viscosidad de log 2 poise

Relación gránulo con respecto a lote fundido	Capa externa C	Capa media B	Núcleo A
1:4	1369	1368	1440
1:2	1299	1299	1440
1:1	1158	1147	1440

15 Sin estratificación (es decir, sin la estratificación requerida por la presente invención), la temperatura a la que se alcanza una viscosidad log 2 poise será 1440 °C. En otras palabras, las capas de la presente invención reducen la cantidad de energía requerida para formar una solución de vidrio uniforme retrasando el tiempo hasta que el núcleo de sílice se introduce en la solución de vidrio. Además, el uso de capas que dan como resultado una solución de vidrio altamente alcalina, antes de alcanzar el núcleo que comprende sílice, da lugar a una reacción química más agresiva cuando se trata de hacer reaccionar la sílice con la solución. Por lo tanto, los gránulos de la presente invención proporcionan un medio para reducir la cantidad de energía requerida para producir una solución de vidrio y, por lo tanto, vidrio. La presente invención facilita la producción de más vidrio por unidad de energía utilizada. En comparación con los gránulos de vidrio que no tienen una o más capas eutécticas, se estima que el uso de los gránulos de vidrio de la presente invención aumenta la eficiencia de producción de la solución de vidrio hasta un 15-20 %. Los gránulos de la presente invención que comprenden capas casi eutécticas proporcionan aumentos similares de eficacia.

Las figuras 3, 4 y 5 son diagramas de fases de los gránulos ejemplares no limitantes descritos anteriormente.

30 La figura 3 es un diagrama de fases que muestra el sistema completo para un gránulo de Na₂O, CaO y SiO₂ cuando está en una solución de vidrio fundido. Los tres ejes muestran las proporciones de constituyentes de los diferentes componentes de un gránulo ejemplar. Las esquinas muestran Na₂O al 100 %, CaO y SiO₂, respectivamente. Las líneas muestran los perfiles de temperatura de la masa fundida de vidrio líquida a 1 atmósfera, dependiendo de la composición de la masa fundida de vidrio. Los diagramas de fase se calcularon a una atmósfera Pa. Las temperaturas dadas en el contorno de la línea se dan en Kelvin.

40 La figura 4 es un diagrama de fases que muestra en detalle una parte del diagrama de fases de la figura 3. En el punto N hay Na₂O al 40 % en peso, CaO al 0 % en peso, y SiO₂ al 60 % en peso. En el punto C hay Na₂O al 10 % en peso, CaO al 30 % en peso, y SiO₂ al 60 % en peso. En el punto S hay Na₂O al 10 % en peso, CaO al 0 % en peso, y SiO₂ al 90 % en peso.

45 El punto P muestra el área general en la que tradicionalmente se realiza la producción de vidrio. Un gránulo de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, un gránulo de acuerdo con la figura 1 y como se ha descrito anteriormente, da como resultado una masa fundida de vidrio con las características mostradas en la proximidad del punto P. La utilización de los gránulos de acuerdo con la presente invención proporciona una ruta termodinámica alternativa más eficiente para alcanzar la proximidad del Punto P, es decir, más eficiente con respecto a las masas fundidas de vidrio convencionales. Los gránulos alternativos de acuerdo con la presente invención, distintos de los indicados por la figura 1, proporcionan también una ruta termodinámica alternativa más eficiente para alcanzar el punto de proximidad P.

55 La figura 5 es un diagrama de fases que muestra un corte a través del diagrama de fases de la figura 4. Éste es un diagrama de fases bidimensional porque la cantidad de SiO₂ es constante. En el punto A hay Na₂O al 0 % en peso, CaO al 30 % en peso y SiO₂ al 70 % en peso. En el punto B hay Na₂O al 30 % en peso, CaO al 0 % en peso y SiO₂ al 70 % en peso. El punto indicado por la composición de vidrio flotado nominal ilustra que se puede esperar un

ahorro de energía potencial usando una ruta termodinámica alternativa, tal como se ofrece por un gránulo de la presente invención. Es posible conseguir un punto de fusión inferior de parte del gránulo cambiando la composición.

La figura 6 es un diagrama de fases bidimensional de composiciones cambiantes de la capa eutéctica B. La cantidad de Na_2O disminuye del 100 % p/p en el punto a la izquierda sobre el eje x al 0 % p/p en el punto a la derecha en el eje x. La cantidad de SiO_2 aumenta desde el 0 % p/p en el punto a la izquierda sobre el eje x al 100 % p/p en el punto a la derecha en el eje x. El punto E identifica la línea que muestra el punto eutéctico, línea que cruza el eje x para mostrar la relación de Na_2O con respecto a SiO_2 en el punto eutéctico (es decir, la composición de la capa eutéctica B en el ejemplo no limitante anterior, donde se alcanza el punto eutéctico). Las líneas L1 y L2 muestran variaciones en la composición química de la capa eutéctica B, que todavía proporcionan ahorros beneficiosos de eficacia, es decir, estas líneas muestran las composiciones de composiciones casi eutécticas. Las líneas L1 y L2 muestran variaciones al 10 % en peso en las composiciones químicas de la capa eutéctica B, es decir, L1 muestra el 65 % p/p de SiO_2 y el 35 % p/p de Na_2O , mientras que L2 muestra el 85 % p/p de SiO_2 y el 15 % p/p de Na_2O . En otras realizaciones, las composiciones químicas de las capas casi eutécticas pueden variar hasta el 9 %, 8 %, 7 %, 6 %, 5 %, 4 %, 3 %, 2 % y 1 % en peso de la composición de una capa eutéctica.

Las composiciones de los gránulos de la presente invención, por ejemplo los descritos anteriormente y mostrados en la figura 1, utilizan cantidades específicas de ingredientes de componentes de vidrio. Utilizando específicamente capas eutécticas y casi eutécticas, es posible crear una masa fundida de vidrio donde se utilizan canales termodinámicos, maximizando así la eficacia de la producción de vidrio.

La peletización de lotes de vidrio es un concepto común. De acuerdo con la presente invención, la composición de los gránulos por lotes, en total, mantiene la química dentro de los límites esperados para el tipo de vidrio a fabricar. Sin embargo, los gránulos se preparan por medio de un proceso de estratificación. El proceso de estratificación permite que el vidrio se haga con restricciones cinéticas más bajas en la etapa de fusión, lo que permite un menor consumo de energía, en general, y una mayor eficiencia.

Los gránulos estratificados de la presente invención tienen las siguientes propiedades beneficiosas:

- 1) Los materiales en lote seleccionados están disponibles para su disolución en la masa fundida de vidrio secuencialmente, es decir, a diferentes temperaturas.
- 2) Las capas alrededor del núcleo se formulan por separado para conseguir una composición, que puede ser una composición eutéctica o casi eutéctica, para esa capa con una característica líquida definida.
- 3) para cada aplicación, es decir, para diferentes tipos de vidrio, se utiliza una serie de diferentes uno y/o dos y/o tres y/o más eutécticos de la capa de componentes y no eutécticos que, vistos en su totalidad, consiguen la química de la fusión por lotes final para ese tipo de vidrio.
- 4) Se pueden incluir aceleradores de fusión y/o acondicionadores de vidrio de diversos tipos en las diferentes capas, según se requiera. Estos aceleradores de fusión y/o acondicionadores de vidrio pueden incluir, pero no se limitan a, fuentes de oxígeno (por ejemplo, antimonio y cerio), aditivos de condición redox (por ejemplo, carbono y otros materiales que eliminan el oxígeno del vidrio), decolorantes (por ejemplo selenio, selenita de bario y óxido de erbio). Se puede añadir vidrio roto y otros aceleradores de fusión según sea necesario; cada uno de estos puede estar incluido en la capa específica deseada por el ingeniero de vidrio de manera que se seleccione y se optimice su tiempo de disponibilidad (durante el proceso de producción de vidrio) y la liberación en el lote de vidrio para su reacción e inclusión en el vidrio.
- 5) Las materias primas utilizadas para fabricar los gránulos de la presente invención son aquellas usadas generalmente en la fabricación de vidrio, incluyendo, pero no limitándose a, sílice, caliza y dolomita (cruda o calcinada), carbonato sódico, costra de sal, calumita, caolín, carmín, carbono, magnesita, ácido bórico, colemanita, ulexita, fluorita, óxido de cinc, anortosito, feldespatos de sodio y potasio, nefelina, sienita nefelínica, silicato sódico, vidrio roto.
- 6) Los aglutinantes de gránulos, es decir aglutinantes para unir diferentes capas, incluyen agua, soluciones acuosas de silicato de sodio, arcilla y cemento.
- 7) Los procesos de peletización son los mismos que están disponibles en la industria en forma de peletizadores y mezcladores estándar (por ejemplo, mezcladores Lancaster), pero cada capa se construye progresivamente a partir del núcleo interno, que puede ser un único mineral (sílice) o una mezcla eutéctica de minerales y químicos y procediendo con cada capa en un proceso escalonado.
- 8) A medida que se forma cada capa, se pueden usar etapas de secado intermedias o consolidación mecánica, cada capa puede estar unida por uno o más productos químicos de unión diferentes.
- 9) El calor residual recuperado del proceso de fabricación de vidrio puede o no usarse para secar y elevar la temperatura del gránulo.

10) Los tamaños de partícula de material usados para los gránulos serán los típicamente usados dentro de la industria en este momento o pueden ser modificados para dar reacciones a temperaturas más rápidas y bajas, según sea necesario.

11) Los materiales de tierra también pueden estar incluidos.

5 12) Los tamaños finales de gránulos no son fijos.

Las composiciones globales de ciertos vidrios no limitantes fabricados usando los gránulos de la presente invención se muestran en las tablas 7 y 8. Los ingredientes de las composiciones generales se preparan como gránulos de acuerdo con la presente invención.

10 En otro aspecto de la presente invención, se pueden incluir en el núcleo decolorantes (por ejemplo, selenio, selenita de bario y óxido de erbio), por ejemplo el núcleo A del gránulo descrito con referencia a la figura 1. Los decolorantes tienden a ser volátiles y se queman durante los procesos de fundición del vidrio. Mediante la inclusión de decolorantes en el núcleo, su tendencia quemarse se reduce. En otras palabras, al incluir decolorantes en el núcleo de los gránulos, se requiere menos decolorante porque se desperdicia menos por volatilización. Esto ahorra costes y
15 mejora la eficacia, es decir, desperdiciando menos material.

Cuando se usan en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones, los términos "comprende" y "comprendiendo" y variaciones de los mismos significan que se incluyen las características, etapas o números enteros especificados. Los términos no deben interpretarse para excluir la presencia de otras características, etapas o componentes.

REIVINDICACIONES

1. Un gránulo para su uso en un proceso por lotes de vidrio, que comprende:
- 5 un núcleo que comprende sílice (SiO_2),
una capa eutéctica o casi eutéctica sobre el núcleo y,
una capa no eutéctica sobre la capa eutéctica o casi eutéctica.
2. El gránulo de la reivindicación 1, en el que la capa casi eutéctica varía en composición en hasta un 10
10 % en % p/p de una composición eutéctica.
3. El gránulo de la reivindicación 1 o la reivindicación 1, en el que la capa casi eutéctica varía en
composición hasta un 9 %, o un 8 %, o un 7 %, o un 6 %, o un 5 %, o un 4 %, o un 3 %, o un 2 % o un 1 % en % p/p
de una composición eutéctica.
- 15 4. Un gránulo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:
- dos capas eutécticas o casi eutécticas sobre el núcleo; o
tres o más capas eutécticas y/o casi eutécticas sobre el núcleo.
- 20 5. Un gránulo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que las capas eutéctica o
casi eutéctica son continuas.
6. Un gránulo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el núcleo comprende
25 además ingredientes traza de un vidrio.
7. Un gránulo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el núcleo comprende
uno o más decolorantes; opcionalmente, en el que el uno o más decolorantes comprenden selenio, selenita de bario
y/o óxido de erbio
- 30 8. Un gránulo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que al menos una de las
capas eutécticas o capas casi eutécticas consiste esencialmente en una mezcla eutéctica o casi eutéctica de SiO_2 y
 Na_2O ; opcionalmente, en el que al menos una de las capas consiste esencialmente en una mezcla de Na_2CO_3 y
 CaCO_3 .
- 35 9. Un gránulo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gránulo
comprende:
- 40 un núcleo que comprende sílice (SiO_2),
una primera capa eutéctica o capa casi eutéctica sobre el núcleo que consiste esencialmente en una
mezcla eutéctica o casi eutéctica de SiO_2 y Na_2O , y
una segunda capa sobre la primera capa eutéctica que consiste esencialmente en una mezcla de Na_2CO_3 y
 CaCO_3 .
- 45 10. Un gránulo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que el núcleo y la una o
más capas están unidas entre sí por un aglutinante; opcionalmente, en el que el aglutinante es agua, una solución
acuosa de silicato de sodio, una solución acuosa de carbonato de sodio, arcilla o cemento; opcionalmente, en el que
el gránulo comprende todos los ingredientes para preparar un vidrio mediante un proceso discontinuo.
- 50 11. Un método para fabricar un gránulo para su uso en un proceso discontinuo de vidrio; comprendiendo
el gránulo un núcleo que comprende sílice (SiO_2), y una o más capas sobre el núcleo, siendo al menos una de las
capas sobre el núcleo una capa eutéctica o una capa casi eutéctica; comprendiendo el proceso las etapas de:
granular los componentes del núcleo que comprenden sílice,
granular los componentes de la primera capa eutéctica o casi la capa eutéctica, y el núcleo granulado que
55 comprende sílice, de manera que los componentes de la primera capa eutéctica o de una capa casi eutéctica forman
una capa eutéctica o casi eutéctica sobre el núcleo y,
granular los componentes de una capa no eutéctica sobre el gránulo que comprende un núcleo que comprende
sílice (SiO_2) y una capa eutéctica o una capa casi eutéctica.

12. El método de la reivindicación 11, en el que la capa casi eutéctica varía en composición en hasta un 10 % en % p/p a partir de una composición eutéctica; opcionalmente, en el que la capa casi eutéctica varía en composición en hasta el 9 %, 8 %, 7 %, 6 %, 5 %, 4 %, 3 %, 2 % o el 1 % en % p/p de una composición eutéctica.
- 5 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, que comprende además la etapa de:
granular una capa eutéctica adicional o una capa casi eutéctica sobre el núcleo; opcionalmente, que comprende además la etapa:
granular tres o más capas eutécticas y/o casi eutécticas sobre el núcleo.
- 10 14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en el que la etapa de peletización de los componentes de la primera capa eutéctica o capa casi eutéctica incluye la peletización de una mezcla eutéctica o mezcla casi eutéctica de SiO_2 y Na_2O sobre el núcleo; opcionalmente, en el que la etapa de peletización de los componentes de una capa no eutéctica sobre el gránulo incluye la peletización de una mezcla de Na_2CO_3 y CaCO_3 ;
- 15 opcionalmente, que comprende además la etapa de unir el núcleo y la una o más capas junto con un aglutinante, opcionalmente, en el que el aglutinante es agua, una solución acuosa de silicato de sodio, una solución acuosa de carbonato de sodio, arcilla o cemento.
15. Un método de fabricación de vidrio, que comprende las etapas de:
- 20 introducir uno o más gránulos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en un recipiente de reacción,
calentar el uno o más gránulos para producir una solución de vidrio y,
enfriar la solución de vidrio para hacer un vidrio.
- 25

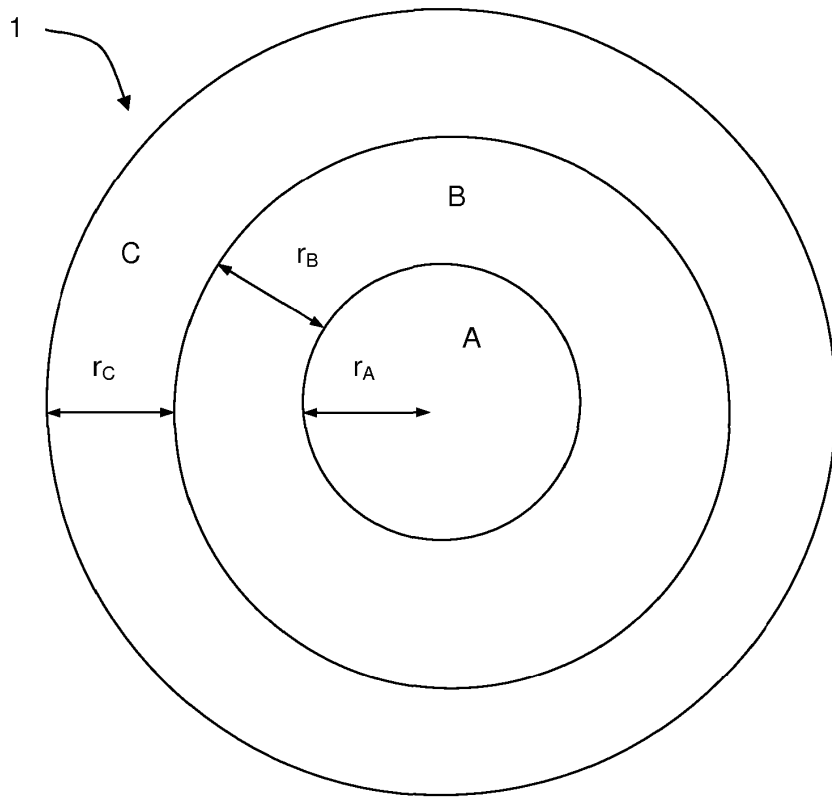


Figura 1

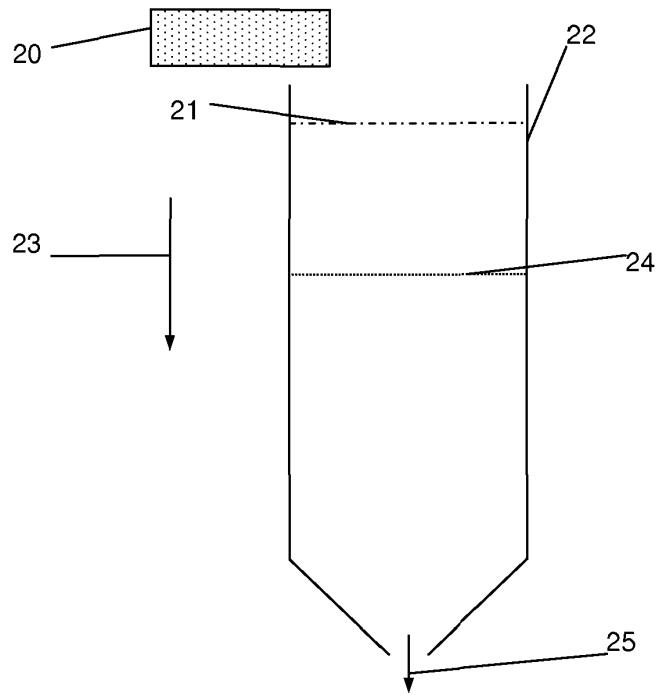


Figura 2

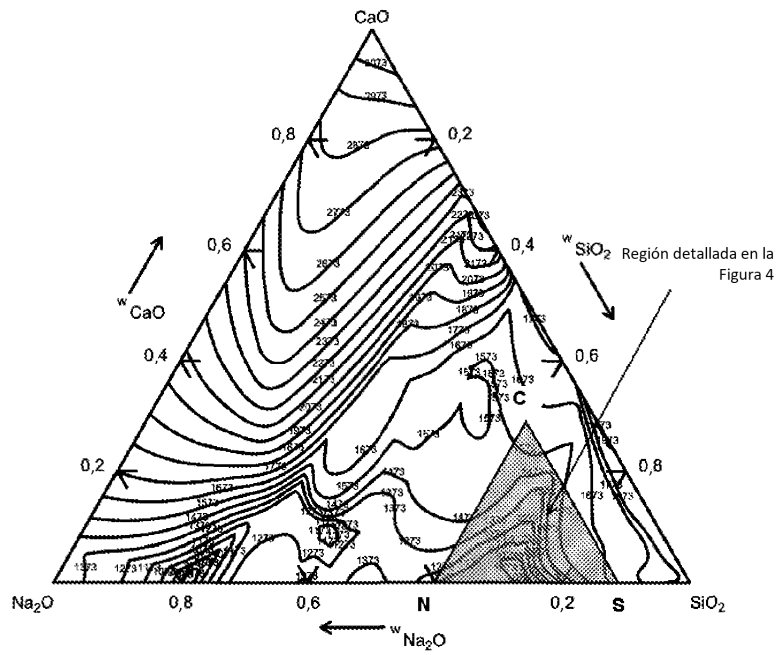


Figura 3

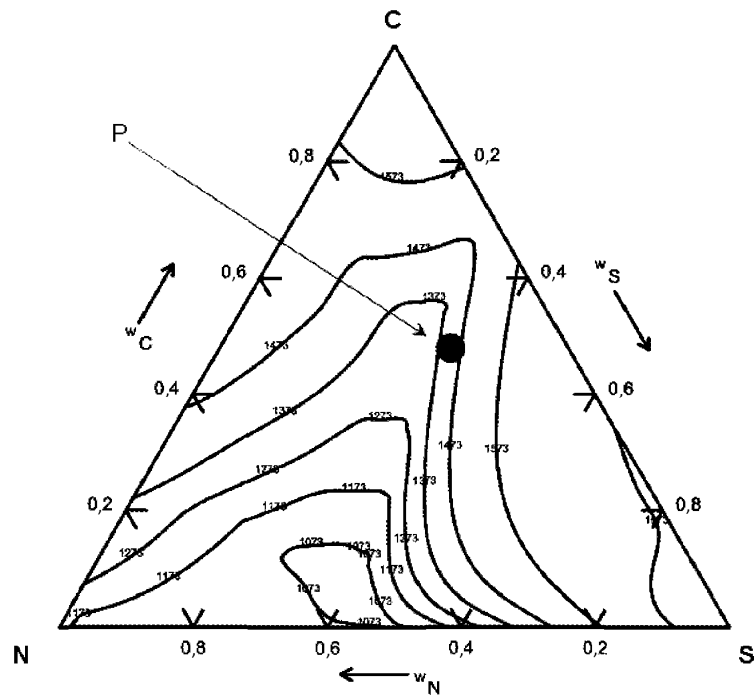


Figura 4

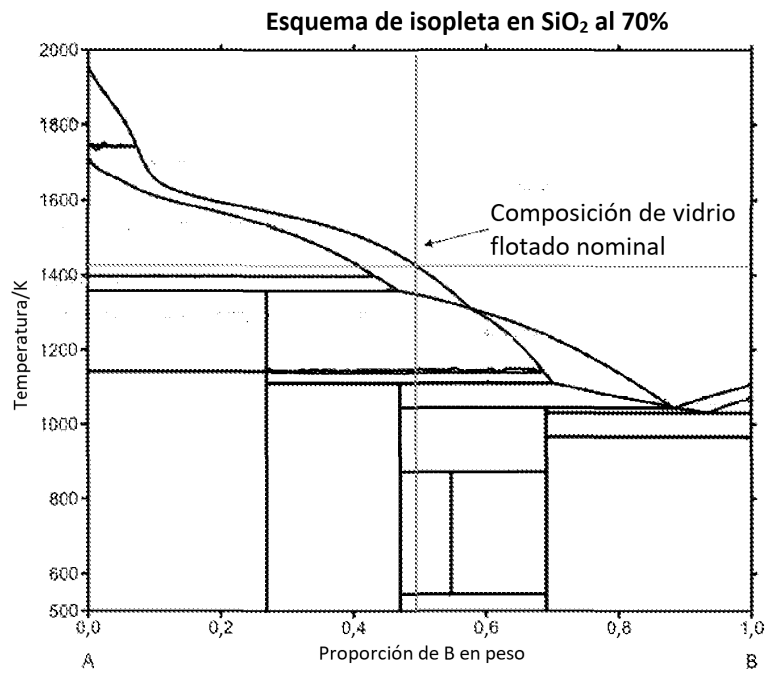


Figura 5

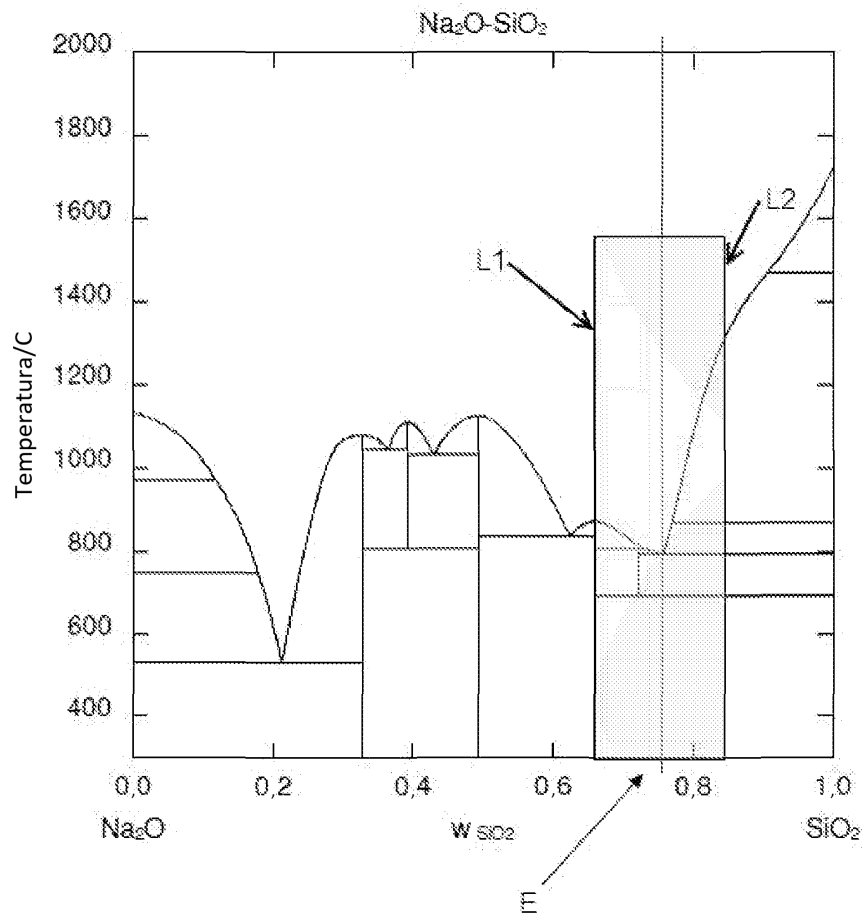


Figura 6

Tabla 7- Composiciones de vidrio ejemplares (cantidades en % p/p)

	Bajo en hierro Flotado/Recipiente	Flotado	Bombillas/mesa	Potasa/Plomo	Horno/Lab
SiO₂	70-73,5	70-73	70,0-72,5	55-56	80,0-81,0
Al₂O₃	0,4-2,2	0,5-1,5	0,3-2,6	0-0,2	2,2-3,1
TiO₂					
Fe₂O₃	<0,03	<0,1	<0,03	<0,02	<0,05
CaO	7,8-10,8	8-11	5,4-6,5	0,0- 0,2	0,0-0,2
MgO	0,1-4,0	1-4	3-4,5		
K₂O	0,4-1,0	0,3-0,8	0,3-1,2	11-12	0,0-0,3
Na₂O	12,5-15,5	13-15	15,8-17	0,0-0,2	3,9-4,5
PbO				31-33	
B₂O₃					12,0-13,0
SO₃	0,2	0,25- 0,3			
F₂					
FeO					

Tabla 8 - Composiciones de fibra de vidrio ejemplares (cantidades en % p/p)

	Aislamiento	Aislamiento	Eléctrico	Resistencia química	Resistencia	Advantex	Borado E	Duran (tubos de ensayo)
	T1*	T2*	E	C*	S	E	E	
SiO ₂	63	58,6	52-56	64-68	64	61	56	81
Al ₂ O ₃	5	3,2	12-16	3,5	25	13	14	2
TiO ₂			0-1,5	0-1		0,2	0,2	
Fe ₂ O ₃				0,8		0,3		
CaO	14	8	16-25	11-15		22,4	22,2	
MgO	3	4,2	0-6	2-4	10	3		
K ₂ O	10	15,1	0,0-2,0	7-10		0,1		2
Na ₂ O						0,8	0,7	2
PbO								
B ₂ O ₃	5	10,1	5-10	4,6		0	6,5	13
SO ₃								
F ₂			0-1					
FeO			0,8					

Clave: T1 y T2= aislamiento; E=eléctrico; C=resistencia química; S= Resistencia