

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 580**

51 Int. Cl.:

C03C 21/00 (2006.01)

C03C 23/00 (2006.01)

C03C 3/085 (2006.01)

C03C 3/087 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2007 PCT/US2007/015134**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2008 WO08013647**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2007 E 07796572 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2043962**

54 Título: **Método para fabricar vidrio que incluye tratamiento de superficie con cloruro de aluminio en, o justo antes de la galería de recocido Lehr**

30 Prioridad:

25.07.2006 US 492204

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

29.03.2019

73 Titular/es:

**GUARDIAN GLASS, LLC (50.0%)
2300 Harmon Road
Auburn Hills MI 48326, US y
GUARDIAN EUROPE S.À.R.L. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DISTELDORF, BERND;
LONGOBARDO, ANTHONY V. y
MCCRISTAL, KEITH**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 706 580 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

Método para fabricar vidrio que incluye tratamiento de superficie con cloruro de aluminio en, o justo antes de la galería de recocido Lehr

5 La presente invención se refiere a un método para fabricar vidrio a base de cal sodada-sílice. En ciertas realizaciones de la presente invención a modo de ejemplo, durante el proceso de fabricación de vidrio, después de la etapa en la que se forma la lámina de vidrio y flota sobre un material fundido (por ejemplo, baño de estaño), una superficie o superficies principales del vidrio se trata con cloruro de aluminio (por ejemplo, $AlCl_3$) en un justo antes del recocido Lehr. El tratamiento con cloruro de aluminio en un proceso de línea de formación de patrones (a diferencia de un proceso de flotación) también se puede realizar en o antes del recocido Lehr. El tratamiento con cloruro de aluminio en o antes del recocido Lehr, en cualquiera de un proceso de fabricación de vidrio de tratamiento o de formación de patrones, es ventajoso por que permite que el tratamiento se realice a una temperatura vítrea deseable y permite funciones de escape de gases en o cerca de la galería de recocido Lehr para eliminar productos secundarios del tratamiento de una manera eficaz. Los vidrios de ese tipo preparados de ese modo son útiles, por ejemplo y sin limitación, en aplicaciones de ventanas de vidrio, aplicaciones de celdas solares, aplicaciones de vidrio para mobiliario, y/o aplicaciones para pantallas de vidrio.

Antecedentes de la invención

20 En un proceso convencional de fabricación de vidrio en línea de flotación, los materiales de lotes de vidrio se calientan en un horno o dispositivo de fusión para formar una masa de vidrio fundido. La masa de vidrio fundido se vierte sobre un baño de material fundido tal como estaño (baño de estaño), en el que se forma el vidrio fundido y se enfría continuamente para formar una cinta de vidrio flotado. La cinta de vidrio flotado a continuación se hace avanzar hacia la galería de recocido Lehr para procesamiento adicional y a continuación se puede cortar para formar artículos de vidrio sólidos, tales como láminas de vidrio planas. Para vidrio flotado, a menudo el lote de vidrio incluye sosa, cal y sílice para formar vidrio plano a base de cal sodada-sílice.

30 Desafortunadamente, el vidrio flotado convencional (revestido o sin revestir) es susceptible de daño como resultado de álcalis tales como sodio (Na) que se difunden hacia el exterior desde el vidrio a la superficie y posiblemente en revestimientos tales como revestimientos con bajo contenido de E que se proporcionan en el vidrio. En el vidrio sin revestir, el sodio, después de alcanzar la superficie, puede reaccionar con agua o similares para producir suciedades o manchas visibles en la superficie del vidrio. Además, la difusión del sodio en revestimiento sobre el vidrio puede dañar los revestimientos conduciendo de ese modo a artículos revestidos defectuosos tales como unidades de ventana de IG (vidrio aislante), u otros tipos de ventanas.

Se sabe como tratar la superficie del vidrio con materiales tales como aluminio (por ejemplo, véase el documento JP 60-176952, y el documento WO 2004/096724 de Hessenkemper). Sin embargo, los tratamientos de ese tipo no se realizan de una manera eficaz coherente con el proceso de flotación.

40 Además, el documento WO 2004/096 724 A desvela vidrios alcalinos con superficies modificadas, en los que las superficies modificadas se estabilizan para evitar esencialmente una discusión inversa de sodio desde el volumen incluso a temperaturas elevadas, en particular en el caso de reprocesamiento a la llama. El documento WO 97/ 29 058 A se refiere a un método para tratar sustratos de vidrio. El método comprende una etapa de refuerzo de por intercambio iónico superficial mediante una etapa de desalcalinización superficial del sustrato.

El documento SU1392043 desvela emulsiones acuosas de un polisiloxano que también comprenden sal de potasio y sal de cinc o aluminio.

50 El documento DE102006034431-A1 se refiere al revestimiento de la superficie interna de botellas con $AlCl_3$ comenzando a partir de sus soluciones en metanol.

El documento US5782949 se refiere al tratamiento superficial de vidrios en la línea de producción mediante la aplicación de un revestimiento a partir de la fase gaseosa justo antes del recocido Lehr.

55 El documento GB852270 describe un proceso para tratar un vidrio con una mezcla de cloruros (entre otros $AlCl_3$).

60 En vista de lo mencionado anteriormente, será evidente que en la técnica existe una necesidad de un método para fabricar vidrio plano, por ejemplo, a través del proceso de flotación o un proceso de línea conformación de patrones, que incluyen la técnica para tratar el vidrio para hacer que sea más duradero, de una manera más eficaz.

Sumario de realizaciones de la invención a modo de ejemplo

65 Esta necesidad se satisface con un método para fabricar un vidrio a base de cal sodada sílice de acuerdo con la reivindicación 1.

La presente invención se refiere a un método para fabricar vidrio a base de cal sodada-sílice. El vidrio se puede fabricar usando cualquiera de un proceso de flotación o un proceso de línea con formación de patrones en diferentes realizaciones de la presente invención a modo de ejemplo. En ciertas realizaciones de la presente invención a modo de ejemplo, el vidrio a base de cal sodada-sílice comprende una parte de vidrio de base que incluye: SiO₂ al 67 - 75 %, Na₂O al 10 - 20 %, CaO al 5 -15 %, Al₂O₃ al 0 - 7 %, MgO al 0-7 %, y K₂O al 0 - 7 %. Opcionalmente, el vidrio puede incluir adicionalmente uno o más colorantes tales como hierro, selenio, cobalto, erbio y/o similares.

En la presente invención, una superficie o superficies principales del vidrio se trata con cloruro de aluminio (por ejemplo, AlCl₃) en o justo antes del recocido Lehr. En el proceso de flotación, la galería de recocido Lehr se coloca después del baño fundido (por ejemplo, baño de estaño), mientras que en un proceso de línea conformación de patrones la galería de recocido Lehr se sitúa después del rodillo o rodillos de formación de patrones (es decir, la galería Lehr se sitúa justo después de la etapa de formación de vidrio). El cloruro de aluminio se puede usar en forma de una mezcla que incluye AlCl₃ proporcionado en un solvente que contiene metanol. El tratamiento con cloruro de aluminio en o justo antes del recocido Lehr, en cualquiera de un proceso de fabricación de vidrio en línea de flotación o deformación de patrones, es ventajoso porque permite que el tratamiento se realice a una temperatura vítrea deseable, aprovechándose del exceso de oxígeno presente en la galería de recocido Lehr lo que ayuda a quemar disolvente o disolventes, y permite que los gases de escape funcionen en o cerca de la galería de recocido Lehr para eliminar los productos secundarios del tratamiento de una manera eficaz. De ese modo, las etapas de escape de gases adicionales que siguen a la galería de recocido Lehr se pueden evitar en ciertas situaciones no limitantes a modo de ejemplo, al igual que se puede hacer con las etapas de tratamiento con aluminio con el correspondiente calentamiento después del recocido Lehr. Los vidrios de ese tipo preparados de esa manera son útiles, por ejemplo y sin limitación, en aplicaciones de ventanas de vidrio, aplicaciones de celdas solares, aplicaciones de vidrio para mobiliario, y/o aplicaciones para pantallas de vidrio.

En la presente invención se proporciona un método para fabricar vidrio a base de cal sodada-sílice, método que comprende: proporcionar materiales de vidrio sin procesar en un para formar una masa de vidrio fundido; hacer avanzar una tira de vidrio formada a partir de la parte en estado fundido a una galería de recocido Lehr en la que se produce el recocido de la tira de vidrio; y tratar al menos una superficie principal de la tira de vidrio con cloruro de aluminio, en o justo antes del recocido Lehr, cuando la tira de vidrio está a una temperatura de 540 grados C a 850 grados C.

Para realizar el método de la invención se usó un aparato para fabricar vidrio a base de cal sodada-sílice, aparato que comprende: un horno en el que se introducen materiales de vidrio sin procesar para formar una masa de vidrio fundido; una galería de recocido Lehr en la que se produce el recocido de una tira de vidrio formada a partir de la masa de vidrio fundido; y medios para tratar al menos una superficie principal de la tira de vidrio con cloruro de aluminio, en o justo antes del recocido Lehr, cuando la tira de vidrio está a una temperatura de 580 grados C a 850 grados C.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 es un diagrama esquemático que ilustra un proceso de preparación de vidrio, usando el proceso de flotación, de acuerdo con una realización de la presente invención a modo de ejemplo.

Descripción detallada de ciertas realizaciones de la presente invención a modo de ejemplo

La presente invención se refiere a un método para fabricar vidrio a base de cal sodada-sílice, usando uno o ambos de un proceso de flotación y/o un proceso de línea con formación de patrones. En la presente invención, una superficie o superficies principales del vidrio se trata con cloruro de aluminio (por ejemplo, AlCl₃) en o justo antes del recocido Lehr. En el proceso de flotación, la galería de recocido Lehr se sitúa después del baño fundido (por ejemplo, baño de estaño) en el que el vidrio flota en el baño fundido, mientras que en un proceso de línea con formación de patrones, la galería de recocido Lehr se sitúa después del rodillo o los dichos de formación de patrones que forma patrones en una o ambas superficies principales del vidrio (es decir, la galería de recocido Lehr se sitúa poco después de la etapa de formación de vidrio). El tratamiento con cloruro de aluminio en o justo antes del recocido Lehr es ventajoso por que permite que el tratamiento se realice a una temperatura vítrea deseada, tomando ventaja del exceso de oxígeno presente en la galería de recocido Lehr lo que ayuda a quemar disolvente o disolventes con los que se mezcla el cloruro de aluminio, y permite que los gases de escape funcionen en o cerca de la galería de recocido Lehr para eliminar los productos secundarios del tratamiento de una manera eficaz. Se observa que el tratamiento también se puede realizar en otra atmósfera gaseosa (por ejemplo, una atmósfera gaseosa a base de nitrógeno). Por lo tanto, las etapas de gases de escape después del recocido Lehr se pueden evitar en ciertas situaciones no limitantes a modo de ejemplo, al igual que se puede hacer con las etapas de tratamiento con aluminio con el calentamiento correspondiente después del recocido Lehr.

Un ejemplo de vidrio a base de cal sodada-sílice de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, en una base de porcentaje de peso, incluye los siguientes ingredientes básicos:

Tabla 1: Vidrio de Base a modo de Ejemplo

Ingrediente	% en peso
SiO ₂	67 - 75 %
Na ₂ O	10 - 20 %
CaO	5 - 15 %
MgO	0 - 7 %
Al ₂ O ₃	0 - 7 %
K ₂ O	0 - 7 %

En la base de vidrio también se pueden incluir otros ingredientes secundarios, incluyendo diversos adyuvantes de refinamiento, tales como torta salina, agua cristalina y/o similares. En ciertas realizaciones, por ejemplo, el vidrio en el presente documento se puede fabricar a partir de materiales sin procesar de modo discontinuo de arena de sílice, ceniza de sosa, dolomita, caliza, con el uso de torta salina (SO₃) como un agente de refinamiento (o por supuesto de óxido de boro como se ha discutido anteriormente). En ciertos casos también se pueden usar agente(s) reductores y oxidantes. En ciertos casos, los vidrios a base de cal sodada-sílice en el presente documento incluyen, en peso, desde un 10-15 % Na₂O y desde un 6-12 % CaO. Además de los materiales de vidrio de base que se han discutido anteriormente, el lote de vidrio y/o el vidrio final puede incluir una parte colorante que incluye material(s) tal como hierro, erbio, cobalto, selenio y/o similares. En ciertas realizaciones de la presente invención a modo de ejemplo, la cantidad de hierro total en el vidrio puede ser de un 0,05 a un 1,2 %, más preferentemente de aproximadamente un 0,3 a un 0,8 %. En el caso de ciertos vidrios de transmisión elevada transparentes, el hierro total puede ser de un 0,005 a un 0,025 %. La cantidad total de hierro presente en el vidrio, y por lo tanto en la parte colorante del mismo, en el presente documento se expresa en términos de Fe₂O₃ de acuerdo con la práctica convencional. Sin embargo, esto no implica que todo el hierro realmente esté en forma de Fe₂O₃. Del mismo modo, en el presente documento la cantidad de hierro en el estado ferroso se informa como FeO, aún que todo el hierro en estado ferroso puede no estar en forma de FeO.

La Fig. 1 es un diagrama esquemático de un método para fabricar vidrio usando el proceso de flotación de acuerdo con una realización de la presente invención a modo de ejemplo. Los materiales sin procesar del lote de vidrio (por ejemplo, arena de sílice, ceniza de sosa, dolomita, caliza, etc.) se proporcionan en y calentados en un horno o dispositivo de fusión 1 para formar una masa de vidrio fundido. La masa de vidrio fundido se vierte sobre un baño de material fundido tal como estaño (baño de estaño) en la etapa 3, en la que la masa de vidrio fundido se forma y se enfría continuamente para formar una cinta de vidrio flotado. La cinta de vidrio flotado avanza hacia la galería de recocido Lehr 5 para enfriamiento lento. Opcionalmente, antes de entrar en la galería de recocido Lehr 5, la parte o partes del borde lateral de la lámina de vidrio se puede recortar en un estado caliente. La lámina de vidrio generalmente alcanza el comienzo del recocido Lehr a una temperatura de al menos 540 grados C, más preferentemente al menos 580 grados, C, con un posible intervalo de 540 (o 580) a 800 grados C. Durante el recocido, la temperatura de la tira de lámina de vidrio se enfría lentamente desde el punto de recocido (por ejemplo, de 538-560 grados C) hasta un punto límite de 495-560 grados C, que se puede denominar intervalo de recocido. Aunque estos intervalos de temperatura son preferentes para el recocido, en ciertos casos se pueden usar diferentes temperaturas. La lámina de vidrio continua se puede soportar en rodillos o gas durante el recocido en diferentes realizaciones de la presente invención. Después del recocido en 5, la lámina de vidrio continua se desplaza para su procesamiento adicional en t 7 tal como uno o más de corte, enfriamiento, revestimiento y/o similares.

En la presente invención, una superficie o superficies principales del vidrio (por ejemplo, la superficie superior del vidrio que está en oposición al baño fundido) se tratan con cloruro de aluminio (por ejemplo, AlCl₃) en o justo antes del recocido Lehr 5. Como se muestra en la Fig. 1, en el proceso de flotación, la galería de recocido Lehr 5 se sitúa después del baño fundido (por ejemplo, baño de estaño) 3 en el que el vidrio flota en el baño fundido. El tratamiento con cloruro de aluminio 10 en o justo antes del recocido Lehr 5 es ventajoso porque permite que el tratamiento 10 se realice de a una temperatura vidriada deseable y permite que los gases de escape funcionen en o cerca de la galería de recocido Lehr para eliminar los productos secundarios del tratamiento de una manera eficaz. De ese modo, las etapas de gases de escape adicionales después del recocido Lehr se pueden evitar en ciertas situaciones no limitantes a modo de ejemplo, al igual se puede hacer con las etapas del tratamiento de aluminio con el calentamiento correspondiente después de del recocido Lehr.

En el tratamiento con cloruro de aluminio 10, se proporciona AlCl₃ en un disolvente que contiene metanol. Además de metanol, como disolvente se puede usar etanol, alcohol isopropílico, agua, o similares en el que se proporciona el cloruro de aluminio. Por ejemplo, el tratamiento con cloruro de aluminio puede ser de o puede incluir AlCl₃ x 6H₂O o similar en ciertos casos a modo de ejemplo. La mezcla de AlCl₃ y disolvente(s) se puede aplicar a la superficie o superficies principales del vidrio de una manera adecuada. Por ejemplo, en ciertas realizaciones a modo de ejemplo, la mezcla de AlCl₃ y disolvente(s) se puede pulverizar mediante un quemador o quemadores de gas/aire situados por encima de la tira de vidrio hacia la superficie de vidrio principal con el fin de aplicar el tratamiento (por ejemplo, mediante combustión CVD o CCVD). La mezcla de AlCl₃ y disolvente(s) se puede aplicar al quemador ya sea en fase líquida o gaseosa. Como alternativa, la mezcla de AlCl₃ y disolvente(s) se puede aplicar a la superficie del vidrio

durante el tratamiento 10 mediante pulverización en forma líquida, o mediante su evaporación sobre la superficie o superficies principales del vidrio). En la galería de recocido Lehr en la que hay una cantidad abundante y en exceso de oxígeno, el disolvente se quema rápidamente y se puede eliminar mediante un puerto o puertos de gases de escape de la galería de recocido Lehr.

5 Una finalidad de la aplicación del AlCl_3 a modo de ejemplo a la superficie o superficies principales (por ejemplo, ejercicio superior) del vidrio es reducir el sodio u otros álcalis que producen lixiviación desde el vidrio. El AlCl_3 en la superficie del vidrio crea una reacción química entre el Cl (del AlCl_3) y el elemento o elementos alcalinos (por ejemplo, Na y/o K) y/o elemento o elementos alcalinotérreos (por ejemplo, Ca y/o Mg) en el vidrio. Por ejemplo, el

10 Na_2O de la matriz de vidrio reacciona con Cl_2 del AlCl_3 para formar NaCl ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + \text{Cl}$), y el oxígeno se puede eliminar con un oxiclورو o similar; además, el de HCl y/o H_2O se puede retirar en forma de vapor. De una manera similar, el K_2O de la matriz de vidrio reacciona con Cl_2 (del AlCl_3) para formar KCl . Como otro ejemplo, el CaO del vidrio reacciona con Cl_2 (del AlCl_3) para formar CaCl_2 . De nuevo, el HCl se quema y se puede eliminar del puerto o puertos de escape de gases en o cerca de la galería de recocido Lehr. En consecuencia, se observará que el

15 tratamiento de la superficie del vidrio con cloruro de aluminio tal como AlCl_3 es una técnica eficaz para eliminar o reducir los elementos alcalinos y alcalinotérreos del área superficial del vidrio hasta cierta profundidad en el vidrio, reduciendo de este modo la capacidad del elemento hubo elementos alcalinos y/o alcalinotérreos para eliminarse mediante lixiviación del vidrio y teñir la superficie del mismo y/o dañar un revestimiento en el mismo (por ejemplo, durante el tratamiento térmico tal como templado térmico). Por lo tanto, la parte superficial del vidrio termina teniendo

20 una cantidad menor de elementos alcalinos y/o alcalinotérreos (y más Al_2O_3 y SiO_2) que el resto de la lámina de vidrio tal como hacia la parte media de la lámina, mejorando de ese modo la durabilidad del vidrio y mejorando la resistencia al tenido del mismo.

Además, el aluminio del cloruro de aluminio tiende a incorporarse en el área inicial del vidrio, uniéndose con

25 elementos de la matriz del vidrio. Esto es ventajoso porque cuando la sosa del vidrio reacciona con el Cl deja enlaces de oxígeno colgantes en la matriz del vidrio, y el aluminio puede reaccionar con estos enlaces de oxígeno colgantes reforzando de ese modo la red del vidrio y mejorando la resistencia/durabilidad. El Si y el Al en el vidrio también se pueden unir a través de los oxígenos el vidrio, y pueden formar una estructura de albita en la superficie de ciertos casos a modo de ejemplo. Por lo tanto, un área superficial del vidrio es rica en Al y Si, mejorando de ese

30 modo la resistencia y durabilidad del vidrio.

Como se ha indicado anteriormente, en el tratamiento con cloruro de aluminio 10, se proporciona AlCl_3 en un disolvente que contiene metanol para fabricar la mezcla. La mezcla tiene un 5-10 % de AlCl_3 , con el resto siendo formado por el disolvente.

35 Se ha encontrado que el intervalo de temperatura vítrea a la que se aplica el tratamiento de cloruro de aluminio es importante. En particular, el vidrio tiene que estar lo suficientemente caliente como para aceptar el tratamiento y promover una buena reacción del cloruro de aluminio con elementos del vidrio, pero debe estar lo suficientemente frío como para que los productos secundarios corrosivos del tratamiento tales como HCl no produzcan un daño

40 significativo en los componentes de fabricación o en el propio vidrio. Se ha encontrado que es deseable aplicar el cloruro de aluminio a la superficie del vidrio durante el tratamiento 10 cuando el vidrio está a una temperatura de 550 grados C a 850 grados C, y lo más preferentemente de 590 grados C a 800 grados C.

En líneas de vidrio de tipo patrón, el tratamiento con cloruro de aluminio 10 todavía se realiza en o justo antes de la galería de recocido Lehr por las razones ventajosas que se discuten en el presente documento. Sin embargo, en una línea de tipo patrón no hay baño de estaño, y en su lugar el vidrio se puede formar mediante uno o más rodillos como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 6.796.146.

45

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar vidrio a base de cal sodada-sílice, comprendiendo el método:

- 5 proporcionar materiales de vidrio sin procesar a un horno (1) para formar una masa fundida de vidrio; hacer avanzar una tira de vidrio formada a partir de la masa fundida hasta una galería de recocido Lehr (5) en la que se produce el recocido de la tira de vidrio; y
- 10 tratar al menos una superficie principal de la tira de vidrio con cloruro de aluminio, en o justo antes de la galería de recocido Lehr (5), cuando la tira de vidrio está a una temperatura de 540 grados C a 850 grados C, en donde dicho tratamiento comprende aplicar una mezcla de $AlCl_3$ y al menos un disolvente a la superficie de la tira de vidrio, en donde la mezcla es de un 5-10 % cloruro de aluminio, y en donde el disolvente contiene metanol.

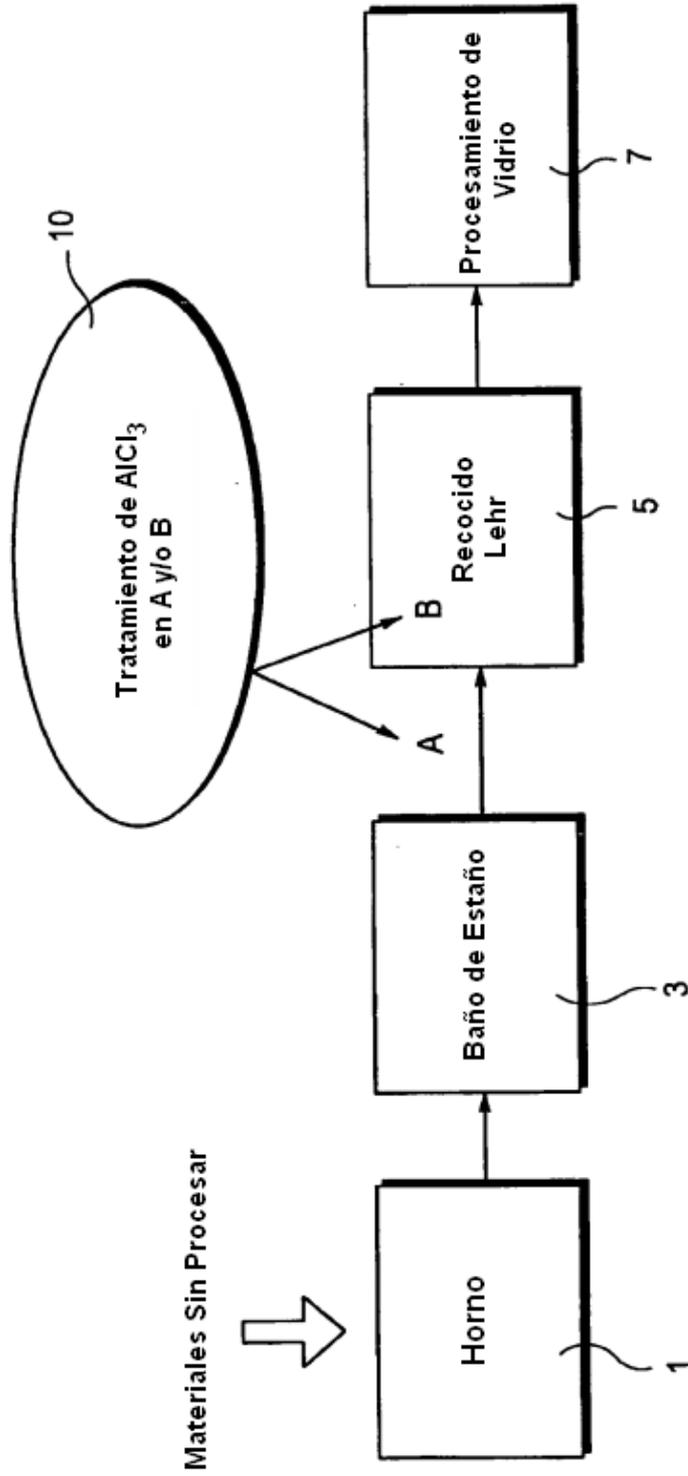


FIG. 1