



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 313 312**

(51) Int. Cl.:
C03B 18/20 (2006.01)
C03C 4/08 (2006.01)
C03C 3/07 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05717712 .3**
(96) Fecha de presentación : **14.02.2005**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1718572**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **08.11.2006**

(54) Título: **Vidrio plano al plomo por flotación sobre un baño de metal.**

(30) Prioridad: **16.02.2004 FR 04 01499**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

(73) Titular/es: **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE**
18, avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

(72) Inventor/es: **Rodríguez Cuartas, Ramón;**
Bouigeon, Christian y
Fernández Suárez, Juan-Luis

(74) Agente: **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 2 313 312 T3

DESCRIPCIÓN

Vidrio plano al plomo por flotación sobre un baño de metal.

5 La invención se refiere a la preparación de un vidrio plano rico en óxido de plomo por flotación en un baño de metal fundido.

10 Se sabe preparar vidrio plano del tipo silicato sodocálcico por flotación en un baño de metal fundido, generalmente a base de estaño. El vidrio de silicato sodocálcico posee una densidad bastante inferior a la del estaño (densidad de este vidrio = aproximadamente 2,5, mientras que la densidad del estaño fundido es aproximadamente 7) y la flotación del vidrio tiene lugar correctamente sin que los rodillos de borde ("top roll" en inglés) sumerjan de manera demasiado pronunciada la banda de vidrio flotante en el metal líquido. Con el fin de evitar la oxidación del estaño, la atmósfera de la instalación de flotación se mantiene normalmente en medio reductor, generalmente gracias a la presencia de hidrógeno en la atmósfera gaseosa situada encima del vidrio y del metal. Esta atmósfera gaseosa está compuesta
15 generalmente por nitrógeno que contiene de 7% a 15% en volumen de hidrógeno.

20 Los vidrios ricos en óxido de plomo, que constituyen el asunto de la presente solicitud, contienen al menos 30% en peso de óxido de plomo PbO. Dichos vidrios encuentran utilización más particularmente en los casos en que se trata de proporcionar una protección contra los rayos X, especialmente en el campo médico o nuclear. Estos vidrios se destinan a ser integrados en tabiques, ventanas y cajas de manipulación. Estos vidrios son considerados no flotables debido al hecho de su alta densidad, que se aproxima a la del estaño. Se teme, en efecto, que la banda se sumerja en el metal fundido de flotación, en particular bajo el efecto de los rodillos de borde, y se teme igualmente un intercambio entre el plomo del vidrio y el entorno de la instalación de flotación, el estaño, el refractario o la atmósfera. Tal intercambio podría conducir a una reducción del óxido de plomo para formar plomo metálico, que podría evaporarse
25 y seguidamente condensar en gotículas que caerían sobre el vidrio y lo marcarían (formación de "top lead" en la superficie del vidrio).

30 En el documento US 4015966 se explica bien la dificultad de imaginar la flotación de composiciones que comprenden óxidos de plomo, de antimonio o de arsénico, hasta tal punto que se recomienda para la flotación de composiciones absorbentes de rayos X que sobre todo no contengan estos óxidos. Este documento recomienda igualmente la flotación en atmósfera reductora. Por todas las razones anteriormente expuestas, los vidrios ricos en plomo se fabrican normalmente en discontinuo, por fusión "en crisol", seguida por una colada sobre mesa y a continuación un pulimento o bruñido, con objeto de conseguir un vidrio plano. Sin embargo, este procedimiento es particularmente fastidioso y costoso. Se pueden fabricar así vidrios planos de 6, 8 y 12 mm de espesor. Sin embargo, no se sabe fabricar vidrios
35 menos espesos, como de 3,5 mm de espesor, ya que con tales espesores finos el vidrio es demasiado frágil para el procedimiento que se acaba de describir.

40 En el documento EP525555 se explica que el óxido de plomo en un vidrio se debe proscribir cuando se trata de hacerlo flotar. En el documento EP592237 se explica que los vidrios al plomo no se pueden hacer flotar.

En los documentos US5073524 y US2223118 se describen composiciones ricas en plomo.

Como otros documentos del estado de la técnica, se pueden citar: US5221646 y US4876480.

45 Además de los problemas anteriormente mencionados relacionados con la presencia de plomo en estos vidrios, el solicitante ha comprobado, mediante ensayos de flotación en las condiciones habituales de flotación de los vidrios de silicato sodocálcico, que inevitablemente se forma un velo grisáceo en la superficie del vidrio que está en contacto con la atmósfera de la instalación de flotación. El solicitante ha descubierto que este velo es una fina capa de plomo metálico y ha descubierto igualmente que este velo se puede evitar suprimiendo el carácter reductor de la atmósfera gaseosa de la instalación (ausencia de hidrógeno). Así, en el procedimiento según la invención se utiliza una atmósfera
50 neutra, es decir, ni oxidante ni reductora, tal como una atmósfera de nitrógeno. En la práctica, es difícil alcanzar el cero absoluto en oxígeno, aunque conviene reducir el oxígeno de la atmósfera tanto como sea posible para limitar la oxidación del estaño del baño de flotación. La atmósfera gaseosa de la instalación de flotación contiene de preferencia menos de 5 vpm (volúmenes por millón) de oxígeno. Dicha atmósfera puede estar compuesta esencialmente por
55 nitrógeno.

60 Aparte de la composición particular del vidrio y de la atmósfera neutra de la instalación de flotación, la instalación de flotación es en sí misma idéntica a las instalaciones de flotación habitualmente utilizadas para los vidrios más clásicos, como los del tipo silicato sodocálcico.

La invención se refiere, en consecuencia, a un procedimiento para la fabricación de una banda de vidrio, rico en óxido de plomo y flotado, según el cual la banda, formada sobre un baño de metal fundido, incluso a base de estaño, progresa flotando sobre este baño, retirándose esta banda del baño cuando se encuentra suficientemente solidificada.

65 Los vidrios ricos en plomo que constituyen el asunto de la presente solicitud contienen al menos 30%, incluso al menos 45% e incluso al menos 60% en peso de óxido de plomo PbO. Estos vidrios contienen generalmente hasta 75% y más particularmente hasta 70% en peso de óxido de plomo PbO. Estos vidrios pueden también comprender óxido de bario BaO, siendo el bario un elemento pesado, capaz igualmente de detener los rayos X. El vidrio puede comprender,

ES 2 313 312 T3

por ejemplo, 2% a 20% en peso de BaO. El vidrio comprende generalmente sílice en una proporción de 25% a 35% en peso. El vidrio comprende también, generalmente, K_2O y/o Na_2O , siendo generalmente la suma de la masa de K_2O y de Na_2O de 0,2% a 1% en peso.

- 5 Estos vidrios tienen en general una densidad que varía de 4 a 6 y más particularmente una densidad que varía de 4,3 a 5,5.

10 En la fabricación de una banda de vidrio flotado con miras a la realización de hojas de vidrio plano, se vierte el vidrio fundido sobre un baño de metal fundido, generalmente de estaño o de una aleación con predominio de estaño, donde forma la mencionada banda continua, que se enfría progresivamente y se extrae con la ayuda de rodillos extractores que la encaminan a un horno de recocido llamado túnel de recocido. La zona que cubre la banda de vidrio cuando ésta desfila sobre el baño de metal fundido comprende sistemas de calentamiento y sistemas de enfriamiento que se han previsto para acondicionar la temperatura y más precisamente la viscosidad del vidrio, con objeto de permitir su estiramiento hasta el espesor deseado después de su solidificación.

15 El espesor de la banda de vidrio está determinado por el esfuerzo de tracción ejercido sobre la banda de vidrio, por una parte por los rodillos extractores y eventualmente, por otra parte, por la acción de los rodillos de borde estriados, llamados "top roll", que actúan sobre los bordes superiores de la banda de vidrio. En efecto, para una tirada dada, es decir, para una cantidad de vidrio que sale del horno por unidad de tiempo dada, el espesor de la banda de vidrio flotado es función de la velocidad de dicha banda en el túnel de recocido.

20 Durante el desfile de la banda de vidrio sobre el baño de metal fundido, dicha banda va a sufrir, por tanto, un estiramiento para disminuir su espesor. Este estiramiento se obtiene para tiradas comprendidas entre 2 y 200 toneladas por día y más particularmente entre 5 y 100 toneladas por día con velocidades de la banda comprendidas entre 0,1 y 20 metros por minuto y más particularmente entre 0,2 y 10 metros por minuto. Por otra parte, se sabe que tales velocidades de la banda de vidrio que desfila sobre el baño de metal fundido provocan bajo dicha banda una corriente de estaño dirigida hacia el extremo de salida más frío del baño, lo que se puede calificar como corriente aguas abajo. El metal arrastrado por la banda siguiendo esta corriente aguas abajo acaba chocando con la pared de salida del baño y seguidamente, por reflexión, forma una corriente de retorno dirigida hacia arriba del baño, lo que se puede calificar como corriente aguas arriba. Esta corriente aguas arriba es particularmente importante entre los bordes de la banda de vidrio y las paredes laterales del baño. Con el fin de limitar el efecto de esta corriente aguas arriba, se puede equipar el baño con barreras, como se propone en el documento US 4217125. El baño se puede equipar también con circuitos de recirculación del estaño de abajo hacia arriba del baño mediante canalizaciones exteriores al baño (véanse los documentos GB1166648 y US3658504) o interiores al baño (véanse los resúmenes de los documentos JP59121125 y US3790361).

35 Así, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de vidrio plano rico en óxido de plomo que comprende la flotación, en continuo y en una instalación de flotación en atmósfera gaseosa neutra, de un vidrio que comprende al menos 30% en peso de óxido de plomo en un baño de metal fundido de densidad superior a la del vidrio.

40 Para el caso en que a pesar de todo se formaría lentamente óxido de estaño debido a una polución incluso leve de la atmósfera por oxígeno, se puede prever un medio de eliminación de este óxido que flota en la superficie del baño metálico. Este medio de eliminación puede ser un dispositivo de eliminación de sólidos flotantes, como bolsillos laterales aguas abajo del baño ("skim pockets") o el desescoriador ("dedrossing") descrito en el documento US4046549. Este medio puede también hacer intervenir una recirculación del estaño por una canalización exterior que pasa por una unidad de purificación destinada a eliminar o reducir el óxido de estaño formado, por ejemplo, mediante borboteo de hidrógeno, como se describe en el documento FR 1323711, seguido por una eliminación del hidrógeno antes de la reintroducción.

50 Por otra parte, con objeto de eliminar otros metales como el hierro, se puede también efectuar un borboteo con vapor de agua.

55 Si se hace circular el estaño por fuera de la instalación para tratarlo, se le puede tratar igualmente para eliminar su contenido en hierro. Esta eliminación del hierro es deseable porque una concentración demasiado elevada de hierro en el estaño conduce a la formación de partículas sólidas de una aleación hierro/estaño, que acaban incrustándose en la superficie de contacto del vidrio con el baño produciendo otros tantos defectos. Dicha eliminación del hierro se lleva a cabo mediante precipitación por enfriamiento. Se precipita $FeSn_2$ por enfriamiento entre 250° y 450°C, especialmente entre 270° y 350°C. Igualmente, se puede separar el hierro del estaño por vía química en un reactor apropiado.

60 Por otra parte, para el estaño del baño de metal fundido que corre el riesgo de cargarse de plomo, se puede prever extraer el estaño por una canalización con objeto de llevarlo a una estación de tratamiento para eliminar el plomo. Esta eliminación se puede llevar a cabo mediante recuperación química.

65 Así, la invención se refiere igualmente a un procedimiento de flotación que comprende una estación (o unidad) de tratamiento, especialmente de depuración del estaño del baño de flotación (baño de metal fundido), asociada a dicho baño.

ES 2 313 312 T3

El estaño, eventualmente liberado del plomo y/o del hierro, se reinyecta a continuación en el baño. Llegado el caso, el estaño tratado se vuelve a calentar antes de reinyectarlo si su temperatura ha disminuido durante el tratamiento. El calentamiento consigue aproximar tanto como sea posible la temperatura del estaño a reinyectar a la temperatura del baño en el punto de reinyección.

La instalación de flotación se alimenta en su cabecera con vidrio fundido. Este vidrio fundido se prepara por fusión de las materias primas en al menos un horno de fusión situado en la cabecera de la instalación de flotación. Estas materias primas pueden comprender: calcín, Pb_2O_3 , sílice, arena, arena rica en Zr (precursor de ZrO_2), carbonato de bario (precursor de BaO), KOH (precursor de K_2O), etc.

A modo de ejemplo de horno de fusión, se pueden usar dos cubas en serie, estando la segunda cuba a una temperatura inferior a la primera y siendo alimentada con óxido de plomo. En particular, se puede utilizar el dispositivo de las dos cubas siguientes en serie:

- la primera está equipada con quemadores sumergidos que llevan al horno entre 1100° y 1300°C, se alimenta especialmente, por ejemplo, con calcín, carbonato de Ba y eventualmente otras materias primas, representando el total, por ejemplo, entre 30% y 70% de la tirada total, y consta de una chimenea que permite la evacuación de los gases formados,
- la segunda está equipada con electrodos de SnO_2 que mantienen el horno entre 800° y 1200°C, no comprende evacuación de vapores y se alimenta con la composición proveniente de la primera cuba así como con óxido de plomo y eventualmente otras materias primas, de manera que la composición así obtenida alimenta la instalación de flotación.

La introducción del óxido de plomo en la segunda cuba, menos caliente y sin chimenea, evita el escape del óxido de plomo. El óxido de plomo es en efecto nocivo y conviene evitar su evaporación y su penetración en el medio ambiente exterior. La segunda cuba puede estar equipada con un agitador para proporcionar una homogeneización térmica y de composición. Dicha cuba puede igualmente no estar equipada con un agitador, si bien en este caso se prevé de todas maneras homogeneizar (en temperatura y en composición) el vidrio, bien en el canal de salida que lo lleva a la instalación de flotación, estando entonces dicho canal provisto de al menos un agitador, o bien en una célula de mezcla equipada con al menos un agitador y situada entre la segunda cuba y la instalación de flotación.

Así, según una variante, antes de la instalación de flotación, el vidrio se puede fundir en un horno que comprende al menos un quemador sumergido. Especialmente, el horno puede comprender al menos dos cubas en serie, siendo alimentada la segunda cuba con óxido de plomo. Especialmente, la primera cuba puede estar equipada con al menos un quemador sumergido y ser alimentada con las materias primas diferentes del óxido de plomo. En particular, la segunda cuba se encuentra ventajosamente a una temperatura inferior a la de la primera cuba.

El vidrio se encuentra generalmente a una temperatura comprendida entre 700° y 900°C hacia la cabecera de la instalación de flotación y entre 400° y 600°C hacia la parte de abajo de la instalación de flotación. Globalmente, se puede decir que el vidrio flotante se encuentra entre 400° y 900°C y más particularmente entre 500° y 800°C. La temperatura del baño de metal fundido es más baja que la temperatura de un baño de metal fundido de una instalación de flotación de un vidrio del tipo silicato sodocálcico sin plomo. Se puede considerar que la temperatura del vidrio es sensiblemente la misma que la del baño en el mismo lugar.

El vidrio fabricado mediante el procedimiento según la invención está enriquecido en estaño por el lado que ha permanecido en contacto con el baño de metal fundido, por ejemplo, en una concentración que puede alcanzar 2% en peso, por ejemplo, 0,01% a 2% en peso, al menos en el primer micrómetro de la capa superficial e incluso en algunos de los primeros micrómetros de la capa superficial. El contenido en estaño forma un gradiente de concentración que disminuye de la superficie hacia el núcleo del vidrio.

El procedimiento según la invención permite la fabricación de vidrio plano de un espesor que varía de 1 a 25 mm de espesor, especialmente entre 3 y 14 mm de espesor. El espesor puede, por tanto, ser inferior a 5 mm e incluso inferior a 4 mm.

Sobre el baño de metal, la banda puede tener una anchura que varía de 0,90 a 6 metros y más generalmente de 1 a 4 metros. Al salir de la instalación de formación, la banda pasa por un túnel de recocido para enfriarla progresivamente, a continuación de lo cual la banda se corta longitudinalmente (corte de las tiras de los dos bordes) y transversalmente en paneles que comprenden dos caras principales y un canto. Cada cara principal de estos paneles puede tener, por ejemplo, una superficie que varía de 0,15 m² a 20 m².

En la figura 1 se representa una cuba alargada para la fabricación del vidrio por flotación. La cuba comprende paredes laterales 1 y paredes de los extremos 2 y 3, respectivamente a la entrada y a la salida de la cuba. La cuba, que contiene un baño de estaño 4 en fusión, presenta una parte aguas abajo de anchura menor 5. El vidrio fundido se vierte sobre el baño en su extremo de entrada, a partir de un canal de distribución 6 dispuesto por encima de la pared de entrada de la cuba. En el techo localizado por encima del baño se incorporan reguladores de temperatura (tales como resistencias calefactoras de SiC), no representados en las figuras. Estos reguladores estabilizan el régimen térmico del

ES 2 313 312 T3

vidrio y lo mantienen en estado deformable hasta el final de la zona de estiramiento. El baño en la fabricación del vidrio consta de varias zonas representadas en la figura 1 y que se pueden distinguir de la forma siguiente:

- una zona I de ensanchamiento del vidrio a continuación de su colada sobre el baño de metal fundido, en la
 - una zona II, en la que la banda de vidrio en formación es sometida a fuerzas longitudinales y dirigidas hacia el exterior bajo las acciones de los rodillos extractores 8 y de los rodillos de borde 9. En esta zona, el estiramiento del vidrio comienza y éste se afina.
 - una zona III, en la que la banda de vidrio adquiere su forma definitiva bajo la acción de los rodillos extractores 8.
- Las zonas II y III forman en conjunto la zona de estiramiento.
- una zona IV de consolidación, en la que la banda de vidrio solidificada se enfría progresivamente.

Después de haber sido vertido sobre el baño de metal fundido, el vidrio se ensancha libremente al máximo en la zona I. Se forma así una banda 7 que se desplaza aguas abajo bajo el efecto de la tracción de los rodillos extractores 8 exteriores a la cuba. El espesor deseado se obtiene seguidamente por la acción combinada de la tracción de los rodillos extractores 8 y de los rodillos de borde estriados 9, generalmente de acero, ligeramente oblicuos con respecto a la perpendicular a la dirección de avance de la banda. Estos rodillos están unidos por los ejes 10 a motores 11 que les confieren generalmente velocidades diferentes según su posición, crecientes hacia abajo. Estos rodillos aplican a los bordes de la banda de vidrio en curso de formación fuerzas que se oponen a un estrechamiento de la banda de vidrio. La banda de vidrio sufre así un estiramiento en la zona de estos rodillos de borde. La banda de vidrio se lleva seguidamente al espesor deseado mediante un estiramiento debido a los rodillos extractores.

La banda pasa a continuación al túnel de recocido destinado a enfriar el vidrio muy progresivamente y de forma homogénea. Seguidamente, la banda se corta en paneles de la manera clásica, mediante corte transversal y longitudinal.

La invención se refiere también a la utilización del vidrio plano según la invención para la protección contra los rayos X.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de fabricación de vidrio plano rico en óxido de plomo que comprende la flotación, en continuo y en una instalación de flotación en atmósfera gaseosa neutra, de un vidrio que comprende al menos 30% en peso de óxido de plomo en un baño de metal fundido de densidad superior a la del vidrio.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado** porque la atmósfera gaseosa neutra contiene menos que 5 vpm de oxígeno.
- 15 3. Un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la atmósfera gaseosa neutra contiene esencialmente nitrógeno.
4. Un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la temperatura del baño de metal fundido es inferior a la temperatura de un baño de metal fundido de una instalación de flotación de un vidrio del tipo silicato sodocálcico sin plomo.
- 20 5. Un procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado** porque la temperatura del vidrio flotante está comprendida entre 500° y 800°C.
6. Un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque asociada a dicho baño se encuentra una estación de tratamiento del metal fundido.
- 25 7. Un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el vidrio comprende al menos 45% en peso de óxido de plomo.
8. Un procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado** porque el vidrio comprende al menos 60% en peso de óxido de plomo.
- 30 9. Un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el vidrio posee una densidad que varía de 4 a 6.
10. Un procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado** porque el vidrio posee una densidad que varía de 4,3 a 5,5.
- 35 11. Un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque antes de la instalación de flotación, se funde el vidrio en un horno que comprende al menos un quemador sumergido.
- 40 12. Un procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado** porque el horno comprende al menos dos cubas en serie, siendo alimentada la segunda cuba con el óxido de plomo.
13. Un procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado** porque la primera cuba está equipada con al menos un quemador sumergido y está alimentada con las materias primas diferentes del óxido de plomo.
- 45 14. Un procedimiento según una de las dos reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la segunda cuba se encuentra a una temperatura inferior a la de la primera cuba.
15. Un vidrio plano que comprende al menos 30% en peso de óxido de plomo PbO, enriquecido en estaño en una de las caras.
- 50 16. Un vidrio según la reivindicación precedente, **caracterizado** porque comprende al menos 60% en peso de óxido de plomo.
- 55 17. La utilización del vidrio de una de las reivindicaciones de vidrio precedentes en la protección contra los rayos X.

FIG.1

