(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
12 de julio de 2012 (12.07.2012)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/093183 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C03B 5/187 (2006.01) *C03B 7/092* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2011/070004

(22) Fecha de presentación internacional:
5 de enero de 2011 (05.01.2011)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(72) Inventor; e
(71) Solicitante : **GRIJALBA GOICOECHEA, Luis** [ES/ES]; Barrio Jardín, 70, E-33400 AVILÉS (Asturias) (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

(54) **Title**: METHOD AND UNIT FOR MELTING GLASS AT LOW TEMPERATURES

(54) **Título** : PROCEDIMIENTO E INSTALACIÓN PARA LA FUSIÓN DE VIDRIO A BAJA TEMPERATURA

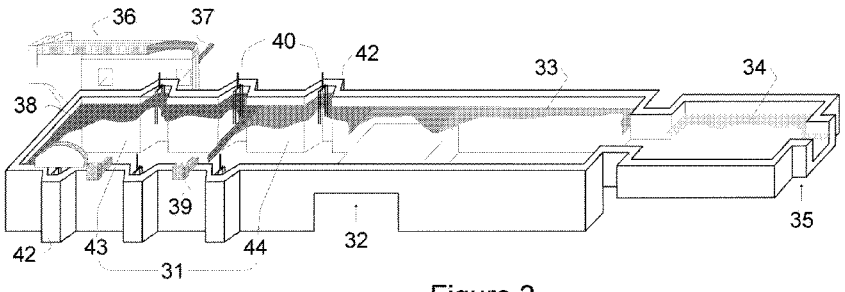


Figura 2

(57) **Abstract**: The invention relates to a method and the corresponding unit for melting glass at low temperatures. The method comprises the following steps: a) melting and dissolving vitrifiable materials (38) in a container (31) with a melting rate above 3 tons per square metre per day and with low glass and combustion flame temperatures, emitting less than 0.5 kg of NO_X per ton of glass, and with a speed gradient produced by forced convection generated by glass-drive devices (40) located in drive chambers (42) and characterised in that they operate with a Reynolds number under 46 and preferably under 24; b) refining (33) the molten glass; c) thermal conditioning (34); and d) shaping in order to obtain an end planar glass product, containers, mouldings or glass fibre.

(57) **Resumen**: La invención se refiere a un procedimiento y a su instalación correspondiente para la fusión de vidrio a baja temperatura que comprende las siguientes etapas: a) fusión y disolución de materias vitrificables (38), con una tasa de fusión mayor de 3 toneladas al día por metro cuadrado, en un recipiente (31) con bajas temperaturas del vidrio y de las llamas decombustión que implican una generación de gases menor de 0,5 kilogramos de NOX por tonelada de vidrio, y bajo un gradiente de velocidad producido por la convección forzada generada por unos dispositivos impulsores de vidrio (40) caracterizados por trabajar con un número de Reynolds menor de 46, y preferiblemente

[Continúa en la página siguiente]

WO 2012/093183 A1

menor de 24, situados en unos recintos de impulsión (42); b) afinado (33) del vidrio fundido; c) acondicionamiento térmico (34); y d) conformado para obtener un artículo final de vidrio plano, envases, moldeados, o de fibra de vidrio.

PROCEDIMIENTO E INSTALACIÓN PARA LA FUSIÓN DE VIDRIO A BAJA TEMPERATURA

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se encuadra dentro de la industria del vidrio y tiene aplicación en el vidrio plano para construcción, pantallas TFT-LCD, automóvil, y colectores solares; en el vidrio para envases y moldeados; y en el vidrio para fibras.

ESTADO DE LA TECNICA ANTERIOR

En la actualidad, el proceso de fabricación del vidrio consta de las siguientes etapas: fusión de las materias vitrificables, afinado del vidrio fundido, acondicionamiento de la temperatura y homogeneización química del vidrio fundido, y conformación en el artículo final.

Los hornos y procesos actuales de elaboración de vidrio son el resultado de una evolución continua en la que las características técnicas de los mismos se han adaptado a los productos que demanda el mercado. A modo de ejemplo particular de la fusión tradicional, en la FIGURA 1 se muestra el diseño de un horno actual para la fabricación de un vidrio silico-sodo-cálcico para un caudal másico comprendido entre 600 y 1000 toneladas por día, [*L. McCloskey y D. Burgoon, de TECO: "Optimising the glass manufacturing process", Glass International March/April 2006*]; este horno consta de dos recipientes principales, uno para la fusión y afinado, y otro para el acondicionamiento térmico.

En el recipiente para la fusión y el afinado (11), se incorporan en la zona de entrada las materias vitrificables (12) por medio de una máquina de introducción (13), y la energía térmica se aporta de una forma controlada por medio de quemadores (14). En el sentido longitudinal del horno se establece una "zona caliente" (15) de mayor temperatura, $Tm_{TRADICIONAL}$, de la que parten dos grandes bucles de convección: *a)* el bucle anterior o de fusión (16), en el que la corriente de vidrio se dirige en superficie desde la zona caliente hacia la zona de entrada de la composición, pasando por debajo de las materias vitrificables que se están incorporando, a las que contribuye a fundir, y retorna por el fondo del recipiente en el sentido inverso, desde la zona de entrada hacia la zona caliente; y *b)* el bucle posterior o bucle de afinado (17), en el que el vidrio se dirige en

superficie desde la zona caliente hacia la salida del recipiente de fusión y retorna por el fondo; en esta zona se produce la mayor parte del afinado del vidrio fundido, proceso que consiste en la eliminación de las burbujas residuales originadas en la fusión.

Para ayudar a fijar la posición de la zona caliente y reforzar la convección del bucle de fusión, suelen utilizarse medios adicionales como borboteadores, electrodos, y un muro de separación. En la zona de entrada de las materias vitrificables se forma una capa de composición (18) que flota sobre el vidrio fundido, quedando parte de ella por encima del nivel del vidrio (19) y parte por debajo. La fusión se produce simultáneamente en ambas superficies, superior e inferior: en la cara superior (20), por medio de la convección de las llamas y de la radiación de las llamas y la bóveda (21), y en la cara inferior (22) por la radiación y convección del vidrio fundido. La convección del vidrio por debajo de la capa de composición provoca la formación de las primeras fases líquidas del vidrio y arrastra con ella infundidos (23) o granos sólidos de las materias vitrificables. Las paredes (24) del recipiente de fusión también generan corrientes de convección que se mezclan con las de los bucles longitudinales. La longitud y la superficie que alcanza la capa de composición que flota sobre el vidrio fundido están determinadas por la cantidad de calor absorbida, el caudal másico del horno y la retención causada por el bucle de convección (16) en la zona de fusión. La velocidad que adquiere cada partícula de vidrio depende de la geometría del recinto y de los parámetros físicos del vidrio fundido, como la viscosidad, el coeficiente de dilatación y el coeficiente de transmisión de calor, que provocan en la masa de vidrio fuerzas de empuje ascensional y de viscosidad.

En el segundo recipiente (25), que está separado del recipiente de fusión por medio de un canal estrecho que limita la convección natural del vidrio, se realiza el acondicionamiento térmico del vidrio fundido, ajustando su viscosidad antes de pasar a través de un canal de salida (26) hacia un sistema de conformación que transformará el vidrio fundido en un artículo final.

Algunos de los estudios realizados para intentar mejorar la fusión tradicional tienen como punto de partida la idea de que el uso de un único recipiente para efectuar la fusión y el afinado del vidrio exige utilizar las mismas temperaturas para llevar a cabo la fusión y el afinado del vidrio fundido; sin embargo, ambas etapas podrían realizarse en unas condiciones mejores si las

dos operaciones se desarrollasen en dos compartimentos diferentes. Los inconvenientes de la fusión tradicional mencionados explican el hecho de que hayan sido numerosos los estudios y trabajos realizados para intentar remediar los defectos señalados.

En la década de 1970, Owens Illinois mediante el proceso RAMAR [*Emilio D. Spinosa; Owens-Illinois Inc. American Ceramic Society Bulletin, Vol. 83, Nº. 7 ; July 2004*], estudió y ensayó un procedimiento de elaboración de vidrio que utilizaba un primer módulo de fusión eléctrica con un agitador de alta velocidad, una temperatura de 1340 ºC y un caudal másico de 12 toneladas por día; este módulo, tipo reactor perfecto, dejaba una pequeña cantidad de sílice no disuelta, cuya disolución se completaba en un segundo módulo que producía un fuerte cizallamiento sobre el vidrio fundido.

Posteriormente al procedimiento RAMAR, se han propuesto [*GMIC, "Glass Melting Technology: A Technical and Economic Assessment"; Glass Manufacturing Industry Council, October 2004*] otros nuevos procesos estudiados para la fusión del vidrio, como el FARE de Saint Gobain que utiliza un módulo de fusión eléctrica agitada, y el PPG-10, de PPG, que utiliza un primer módulo de fusión y un segundo módulo de disolución. Estos y otros procesos innovadores no han sido desarrollados en la actualidad (*GMIC, página 84*), debido a los materiales de construcción necesarios, la extrapolación a mayores caudales másicos y la fiabilidad. También se expresa (*GMIC, páginas 96 y 97*) que "el proceso de fusión de vidrio está maduro para cambios drásticos", y se proponen las direcciones más prometedoras para explorar a largo plazo. Asimismo (*GMIC, página 185*), señala que la fusión tradicional ha resuelto el problema de la disolución de las materias vitrificables más refractarias aplicando largos tiempos de residencia y altas temperaturas, y que, al encontrarse los materiales refractarios en sus límites respecto a las temperaturas de funcionamiento y los caudales másicos demandados, las fuerzas de cizallamiento pueden ser incrementadas mecánicamente por diversos medios, como el calentamiento por microondas o plasma, el uso de borboteadotes, agitadores de alta velocidad, y quemadores sumergidos en el vidrio fundido.

L. Němec, [*"Engineering and chemistry of the glass-melting process", Pure and Applied Chemistry, Vol. 74, 2119-2129*] señala que, para un vidrio silico-sodo-cálcico, la aplicación de una agitación en el vidrio mediante borboteo acelera la disolución de la sílice y al mismo tiempo mejora la homogeneización

química del vidrio, y puede aumentar la tasa de fusión por unidad de superficie y disminuir el consumo específico de energía durante las etapas de fusión y de afinado. También señala [*"Analysis and modelling of glass melting", XVI Congreso Internacional del Vidrio, Madrid, Volumen 1, página 146*] que la aplicación de una convección controlada está dificultada por: *a)* cómo lograr una convección intensiva y ordenada; *b)* cómo asegurar una buena dispersión de las materias vitrificables y con un tiempo de residencia suficiente; y *c)* cómo conservar el efecto beneficioso de la fusión de álcalis en las primeras fases.

Puesto que la calidad de un artículo de vidrio viene determinada por la peor calidad de uno cualquiera de sus elementos, en los procesos actuales de fusión y afinado del vidrio las trayectorias en el horno con el mínimo tiempo de residencia y/o con las temperaturas más bajas son decisivas para la obtención de la calidad deseada. En los hornos actuales, la relación entre el tiempo mínimo y el tiempo medio de residencia es del orden de uno a seis [*R.Beerkens, TNO TPD Glass Group, "Modular Melting: Industrial Glassmelting Process Analysis", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 83, No. 4*]. Para responder a los problemas de la fusión tradicional, R. Beerkens sugiere dividir el proceso de fusión en cuatro etapas o módulos funcionales: *1)* fusión de las materias vitrificables; *2)* disolución de las partículas de sílice; *3)* afinado, primario y secundario; y *4)* acondicionamiento y homogeneización química. Sobre los posibles nuevos métodos de fusión de vidrio, indica que los nuevos diseños deberían minimizar los grandes bucles de recirculación para reducir el tiempo medio de estancia [*"Modular Melting: Industrial Glassmelting Process Requirements", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 83, No. 7*], y expone que el principal problema a resolver es el de calentar eficazmente la capa de composición hasta la temperatura de fusión sin que se requiera una gran superficie y sin que se produzca una intensa corriente de vidrio fundido procedente de la "zona caliente" del horno, como ocurre en la fusión tradicional.

El flujo de vidrio está formado por tres componentes diferentes: *a)* un componente debido a la extracción o caudal másico de vidrio, *b)* un componente correspondiente a la convección natural causada por los gradientes de temperatura y densidad del vidrio fundido, y *c)* un componente causado al utilizar borboteadores y/o "stirrers". La agitación por borboteo parece ser el método factible más eficiente para acelerar el proceso de fusión, [*J. Hlaváč: "The Technology of Glass and Ceramics", Elsevier S. P. C., página 116*].

STEIN HEURTEY propone en su patente (FR 2787784 A1) el uso de unos empujadores mecánicos dentro de la zona de fusión de un horno tradicional de cuba única para crear corrientes perpendiculares al eje del horno y alargar el tiempo de permanencia del vidrio fundido en el horno.

BOC propone en su patente (WO 02/090271 A1) la fusión con una fuerte convección utilizando quemadores en la bóveda y borboteadores.

GLAVERBEL, (EP 1069080 A1), propone el uso de un horno tradicional de fusión comunicado con una zona de acondicionamiento mediante una zona intermedia con una geometría especial, en la que se utilizan unos agitadores o "stirrers".

GLASSTECH, INC. (WO 92/15532), propone un horno de vitrificación de materias para bajos caudales másicos, con aporte de energía mediante electrodos y provisto de diversos agitadores giratorios como los utilizados, a menor temperatura, en otras industrias.

Algunos fabricantes de artículos de vidrio que requieren una gran calidad óptica (Central Glass: JP 2005067960, JP 2005119914, JP 2001072426; y Corning: WO 2006/026787 A2), utilizan unos "stirrers" sin refrigeración interior para la homogeneización del vidrio ya fundido y afinado, y para caudales másicos pequeños.

SORG GMBH, (EP 1780180 A1), muestra el uso de agitadores de palas en un canal para la homogenización del vidrio ya fundido y afinado.

PLANSEE, (EP 1151969 A2), propone el uso de un agitador de palas hecho de molibdeno y con platino en la interfase vidrio-atmósfera, sin utilizar refrigeración interior.

J. L. Barton [*"Innovation in Glass Melting", XVI Congreso Internacional del Vidrio, Madrid, Volumen 1, páginas 165 a 184*], describe diversos métodos propuestos para obtener una rápida transferencia de calor hacia las materias vitrificables, citando el uso de agitadores y quemadores sumergidos dentro de la masa de vidrio fundido y señalando como una "obvia ventaja" el hecho de que la tasa de fusión sea proporcional al volumen del recinto en lugar de a la superficie.

Por ello, en el campo de la fusión del vidrio continúa existiendo la necesidad y/o la posibilidad de mejorar los métodos actuales de la fusión con la finalidad de: *a)* mejorar la homogeneidad química del vidrio y su calidad; *b)* reducir la emisión de gases no deseados, como los NO_X; *c)* reducir el coste de las

instalaciones y el coste de producción; y *d)* optimizar la tasa específica de fusión. Estos objetivos se alcanzan utilizando el procedimiento y la instalación de elaboración de vidrio propuesto por la presente invención.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

Problema técnico planteado

El procedimiento reivindicado en la presente invención y el diseño de la instalación de fabricación correspondiente resuelven o reducen los inconvenientes de los actuales hornos y procedimientos utilizados para la fusión de vidrio, entre estos inconvenientes se encuentran:

a) Las altas temperaturas del vidrio y del refractario en la zona caliente de la fusión, que son necesarias para que la corriente del bucle anterior de convección de vidrio transporte la energía térmica suficiente para la fusión de la cara inferior de la capa de composición que flota sobre el vidrio fundido. Las materias vitrificables flotan sobre el vidrio ya fundido, absorben la energía radiada desde las llamas y provocan el enfriamiento de la cara inferior de la capa de composición, cuya fusión depende de la corriente del bucle anterior de convección de vidrio. En la convección natural que corresponde a la fusión tradicional, el campo de la velocidad y el campo de la temperatura están acoplados mutuamente entre sí, es decir, la distribución de la temperatura depende de la distribución de la velocidad y viceversa; por ello, si la temperatura no es lo bastante elevada en la zona caliente, no se genera la convección del vidrio por debajo de la capa de composición, y por consiguiente no se alcanza la temperatura suficiente en la zona de introducción de las materias vitrificables que es la zona de menor temperatura en la fusión tradicional.

b) La fusión de la cara superior de la capa de composición que flota sobre el vidrio fundido es heterogénea, ya que primero funden los álcalis, produciendo un vidrio de baja viscosidad denominado "vidrio ligero" que puede fluir hacia delante por encima del vidrio fundido.

c) La disolución de la cara inferior de la capa de composición que flota sobre el vidrio fundido es lenta a causa de la baja temperatura y de la alta viscosidad del vidrio en esta zona. La energía térmica procede principalmente de la convección natural del vidrio fundido, y tiene lugar un arrastre de partículas de composición, infundidos, por las corrientes de vidrio; estos infundidos son transportados hacia otras partes de la cuba de fusión. La disolución de los

sólidos residuales de las materias vitrificables [*J. Hlaváč: "The technology of glass and ceramics", Elsevier S.P.C. página 104*] ocupa la mayor parte del tiempo de fusión del vidrio ya que el gradiente de concentración de las últimas substancias refractarias que se disuelven como el SiO_2, Al_2O_3, y ZrO_2, es pequeño en esta última etapa de la disolución.

d) La etapa de afinado del vidrio fundido no puede comenzar hasta que no se han disuelto completamente todas las partículas sólidas de las materias vitrificables.

e) Una vez fundidas y disueltas las materias vitrificables, el resultado es una masa heterogénea de vidrio fundido que debe ser homogeneizada antes de ser conformada en un artículo final con una calidad industrialmente válida; las corrientes de convección natural por una parte homogeneizan el vidrio fundido, pero por otra parte ponen en contacto vidrios con historias térmicas diferentes afectando a la homogeneidad química conjunta del vidrio, que puede ser cuantificada a través de la variación del índice de refracción en los estratos del vidrio final.

f) La estructura y el comportamiento de las corrientes naturales de vidrio en el horno de fusión tradicional ocasionan una diferencia muy grande entre el tiempo medio de permanencia en el horno y el tiempo mínimo correspondiente a la vena fluida más rápida; en los hornos de vidrio plano flotado, esta relación es del orden de seis a uno.

g) La actuación de los agentes de afinado no es óptima, a causa de la distinta temperatura a la que son fundidas las diferentes partículas de la mezcla vitrificable. Uno de los agentes de afinado más utilizados para vidrio silico-sodo-cálcico es el sulfato sódico, que comienza a reaccionar en torno a los 1200 °C y tiene su disociación más importante entre los 1300 y los 1350 °C; en los hornos actuales una parte del vidrio alcanza esta temperatura en el primer bucle de convección, antes de que se hayan disuelto todos los infundidos, restando eficacia a los agentes de afinado.

h) Los hornos actuales requieren grandes superficies de fusión y un consumo de energía muy superior al consumo teórico, ya que las corrientes de convección de ida y de retorno en la cuba de fusión provocan que una parte del vidrio sea enfriada y calentada varias veces consecutivas, suponiendo un consumo innecesario de energía.

i) La fusión tradicional requiere que las llamas de combustión en el horno de fusión tengan altas temperaturas; este hecho conlleva una alta emisión de gases procedentes de las reacciones de combustión y una elevada contaminación ambiental de gases como los NO_X.

Breve descripción de las FIGURAS

Para complementar la descripción de la presente invención, y con el objeto de ayudar a una mejor comprensión de sus características, se acompañan una serie de FIGURAS donde, con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

FIGURA 1.- Representa el estado actual de la técnica, con una vista en planta y una sección longitudinal de un horno tradicional de fusión de vidrio silico-sodo-cálcico; en la parte inferior, una sección de perfil muestra la zona de introducción de las materias vitrificables.

FIGURA 2.- Vista en perspectiva, según la presente invención, de un horno para la elaboración de un vidrio silico-sodo-cálcico con un caudal másico de 1000 toneladas por día.

FIGURA 3.- Vista en corte transversal de un horno diseñado según la presente invención, mostrando la sección transversal de un recipiente de fusión con un recinto de impulsión adosado y con un dispositivo de impulsión de vidrio.

FIGURA 4.- Vista en planta de un recinto de impulsión adosado al recipiente de fusión, con un dispositivo de impulsión de vidrio y con las trayectorias que produce en el vidrio.

FIGURA 5.- Vistas en perfil y en planta de un dispositivo de impulsión de vidrio de tipo hélice con álabes o palas, con la expresión de su correspondiente número de Reynolds.

FIGURA 6.- Ejemplo de un dispositivo de impulsión de vidrio con un brazo y una barra de impulsión, y sección ampliada de la barra de impulsión en movimiento dentro del vidrio fundido, señalando su correspondiente número de Reynolds.

FIGURA 7.- Diversas formas de dispositivos de impulsión de vidrio con brazos y barras de impulsión.

FIGURA 8.- Diversas formas de la sección trasversal de una barra de impulsión.

FIGURA 9.- Dos diferentes situaciones de los dispositivos de impulsión respecto al recipiente de fusión: situados directamente en el recipiente de fusión, o insertados en recintos adosados al recipiente de fusión.

FIGURA 10.- Dos posibles formas de conexión entre los recipientes de fusión y de afinado, una con un vertedero directo y otra con una zona de calentamiento.

FIGURA 11.- Ejemplo 1, gráficas. Vista en planta del recipiente de fusión y gráficas que muestran algunos parámetros correspondientes al Ejemplo 1 de la presente invención para un caudal másico de 700 toneladas por día.

FIGURA 12.- Ejemplo 2, gráficas. Vista en planta del recipiente de fusión y gráficos que muestran algunos parámetros correspondientes al Ejemplo 2 de la presente invención para un caudal másico de 1100 toneladas por día.

NUMERACIÓN UTILIZADA EN LAS FIGURAS: 31 recipiente de fusión, 32 zona de calentamiento, 33 recipiente de afinado, 34 zona de acondicionamiento, 35 canal de salida, 36 bóveda de la zona de fusión, 37 quemadores, 38 materias vitrificables, 39 máquinas de introducción de materias vitrificables, 40 dispositivo de impulsión de vidrio, 42 recinto de impulsión, 43 zona de fusión con introducción de materias vitrificables, 44 zona de fusión sin introducción de materias vitrificables, 45 vertedero entre las zonas de fusión y de afinado, 46 dispositivos de impulsión instalados directamente en la zona de fusión, 47 dispositivos de impulsión instalados en recintos adosados, 48 eje de rotación de dispositivo de impulsión, 49 brazo de dispositivo de impulsión, 50 barra de dispositivo de impulsión, 51 trayectorias del vidrio, 52 posición aguas abajo, 53 posición aguas arriba, 54 zona inferior y fondo del recipiente de fusión, 55 fuerza centrífuga en el vidrio, 56 dirección desde aguas abajo hacia aguas arriba, 57 dirección desde aguas arriba hacia aguas abajo, 58 nivel del vidrio, 59 diámetro hidráulico, 60 velocidad de desplazamiento, 61 fuerzas de inercia, 62 fuerzas de viscosidad, 63 configuración con recipiente de calentamiento entre las zonas de fusión y afinado, 64 configuración con vertedero entre las zonas de fusión y afinado. Para los Ejemplos 1 y 2: 183 y 283 tasa de introducción de materias primas en toneladas por día y por metro cuadrado; 184 y 284 radiación hacia el vidrio en kilowatios por metro cuadrado; 185 y 285 temperatura de bóveda en grados centígrados; 186 y 286 temperatura de vidrio en grados centígrados; 187 y 287 porcentaje de vidrio disuelto a lo largo del

recipiente de fusión; 188 y 288 gradiente de velocidad a lo largo del recipiente de fusión.

Debe apreciarse que la forma y situación de los dispositivos y recintos de impulsión de vidrio es un ejemplo, y que, de acuerdo con la presente invención, pueden utilizarse otras geometrías para los dispositivos de impulsión de vidrio además de las mostradas en las figuras: tipo de impulsor, número y disposición de los brazos de cada impulsor, número y radio de giro de las barras de cada brazo del impulsor, geometría de cada barra del impulsor. Para explicar el alcance y las características de la invención, se aportan los siguientes ejemplos, que no pretenden ser limitativos de la invención y que son incluidos a título explicativo de la misma:

Ejemplo 1.- 700 toneladas por día (3,4 t/d • m^2); Temperatura de fusión entre 1181 y 1218 °C.

Ejemplo 2.- 1100 toneladas por día (3,5 t/d • m^2); Temperatura de fusión entre 1149 y 1252 °C.

Explicación de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la elaboración de vidrio que utiliza varios recipientes claramente diferenciados, ver FIGURA 2, para realizar cada una de las siguientes etapas: *a)* fusión y completa disolución de las materias vitrificables, en un recipiente de fusión (31), hasta obtener un vidrio fundido; *b)* afinado del vidrio fundido en un recipiente de afinado (33); *c)* acondicionamiento térmico del vidrio (34); y *d)* conformado del vidrio fundido en artículos diversos.

En el recipiente de fusión, ver DIAGRAMA 1, la presente invención utiliza una convección forzada para realizar simultáneamente, en el mismo lugar y al mismo tiempo, la fusión y la disolución de las materias vitrificables hasta quedar convertidas en un vidrio fundido; el gradiente de velocidad producido por la convección forzada dentro de la masa de vidrio líquido fundido acelera la disolución de las materias vitrificables y permite mantener unas temperaturas bajas durante la etapa de fusión. La convección forzada se realiza por medio de unos dispositivos impulsores de vidrio cuyo funcionamiento está definido por su geometría y por el número de Reynolds correspondiente a su movimiento dentro del vidrio fundido. La mayor parte de la energía térmica necesaria para mantener la temperatura en el recipiente de fusión se obtiene mediante la

combustión de fuel y/o gas, utilizando quemadores situados en la cámara de combustión del recipiente de fusión; la energía es suministrada en su mayor parte por medio de la radiación de las llamas de la combustión y de la radiación de la bóveda hacia el vidrio fundido.

Una vez finalizada la fusión y disolución de las materias vitrificables en el recipiente de fusión, el vidrio fundido pasa a un recipiente de afinado, bien directamente por medio de un vertedero, o bien a través de un recipiente intermedio denominado zona de calentamiento, con un flujo de vidrio de tipo pistón, para pasar de la temperatura del recipiente de fusión T_F a la temperatura del recipiente de afinado T_A; en esta zona de calentamiento comienzan a actuar los agentes utilizados para el afinado del vidrio fundido. En el recipiente de afinado se eliminan las inclusiones gaseosas por decantación y por reabsorción; en esta zona no existe convección forzada, y la convección natural es notablemente menor que en la fusión tradicional, ya que las diferencias de temperatura son menores. La siguiente etapa, el acondicionamiento térmico, es similar a la de la fusión tradicional.

Es un objeto o hecho diferencial de la presente invención que las corrientes de convección forzada transportan la energía térmica necesaria para que tengan lugar las reacciones de fusión de las materias vitrificables y distribuyen esta energía térmica hacia la zona en la que es necesaria, ya que la convección forzada tiende a reducir las diferencias de temperatura entre las distintas zonas o puntos del recipiente de fusión. La convección forzada permite aumentar y/o disminuir los gradientes de velocidad sin necesidad de modificar la temperatura de fusión; por ello, esta clase de convección sustituye ventajosamente a las corrientes de convección natural que se producen en los hornos tradicionales.

Para la generación de la convección forzada, la presente invención utiliza unos dispositivos de impulsión de vidrio cuya misión es mezclar y poner en contacto las materias vitrificables con el vidrio ya fundido y transportar la energía térmica desde unas zonas a otras dentro del recipiente de fusión; con la convección forzada utilizada en la presente invención, se produce un gradiente de velocidad entre las fases sólidas y líquidas del vidrio en fusión, aumentando los gradientes de concentración de los infundidos dentro del vidrio fundido y acelerando su disolución.

Es también otra finalidad de la presente invención mejorar la calidad del artículo final de vidrio, ya que: *a)* no tiene lugar la segregación de parte de las

materias vitrificables, como sucede en la fusión tradicional; *b)* la convección forzada produce un elevado cizallamiento de las partículas de vidrio, aumentando la homogeneidad de la masa de vidrio; y *c)* se produce una mejor actuación de los agentes de afinado, que reaccionan a una determinada temperatura, ya que el paso del vidrio por esta temperatura está más definido y controlado.

Es también otra finalidad de la presente invención disminuir la emisión de gases indeseados al medio ambiente, como los NO_X; el efecto de la temperatura de las llamas de combustión y de la bóveda influye sobre los niveles de concentración de gases NO_X. En la presente invención, existe una reducción de la temperatura del vidrio en la zona de introducción y fusión de las materias vitrificables del orden de 250 °C respecto a la fusión tradicional, resultando de ello una gran reducción en la emisión de gases NO_X.

Otra finalidad de la presente invención es aumentar la tasa de fusión o caudal másico de vidrio fundido por unidad de superficie del recipiente de fusión; para ello, la convección forzada generada en la zona de fusión favorece y acelera la disolución de los granos de infundidos en la masa de vidrio ya fundido.

Es también una finalidad de la presente invención disminuir los costes de fabricación, como consecuencia de: *a)* una menor temperatura en los procesos de fusión y disolución de las materias vitrificables, aumentando la eficiencia energética de los combustibles; *b)* una mayor extracción o caudal másico por unidad de superficie, reduciendo el tamaño del horno; *c)* unas menores pérdidas térmicas al exterior; y d) una mayor flexibilidad y adaptación a la fabricación de algunos vidrios, como consecuencia de un menor tiempo de residencia en la instalación.

La temperatura y el gradiente de velocidad generado sobre el vidrio fundido, favorecen la disolución de los infundidos de las materias–vitrificables, pero pueden reducir la resistencia mecánica y la vida útil de los dispositivos de impulsión de vidrio, ya que pueden ser desgastados y/o atacados de forma hidráulica y química, al estar trabajando en un medio como el vidrio fundido. Puesto que los dispositivos de impulsión de vidrio constituyen una parte fundamental de la presente invención, su funcionamiento debe ser estable en el tiempo, incluso teniendo en cuenta la temperatura del vidrio fundido y la velocidad exigida para transportar la energía térmica necesaria para la fusión y

disolución de las materias vitrificables. Por ello, la presente invención tiene en cuenta las condiciones de funcionamiento de los dispositivos de impulsión, con la finalidad principal de conseguir que su vida útil sea del mismo orden que la de todo el conjunto de fusión.

Los dispositivos de impulsión de vidrio, que actúan como unas bombas de impulsión, pueden estar implantados directamente dentro del recipiente de fusión de vidrio, o estar situados en unos recintos de impulsión, FIGURA 9, adosados al recipiente de fusión y en comunicación hidráulica con el mismo. Los dispositivos de impulsión pueden estar constituidos por materiales sin refrigeración interna con componentes en los que pueden intervenir elementos como el platino y sus homólogos, el molibdeno y sus homólogos, el óxido de cromo, y materiales refractarios. Sin embargo, para la presente invención es preferible la utilización de elementos metálicos refrigerados internamente mediante un líquido refrigerante, preferentemente agua, pudiendo estar formadas las barras de impulsión por acero u otras aleaciones metálicas que contengan hierro, cromo, níquel, cobalto o algún otro metal. Cada dispositivo de impulsión puede tener diversas formas.

Esencialmente, la presente invención se basa en la protección natural de los dispositivos de impulsión de vidrio proporcionada por la capa límite que rodea su periferia; la existencia de esta capa límite protectora depende de la relación entre las fuerzas de inercia y de viscosidad existentes en la periferia de las barras y/o palas de impulsión en su desplazamiento a través del vidrio a una velocidad definida; esta relación entre las fuerzas inerciales y viscosas viene expresada por el número adimensional de Reynolds. Es una finalidad de la invención que en las partes exteriores de los dispositivos de impulsión de vidrio, que tienen una velocidad mayor, la relación entre las fuerzas de inercia y de viscosidad sea menor de un valor determinado, para garantizar que alrededor de los citados dispositivos de impulsión exista una capa límite que los proteja de la corrosión y/o ataque químico por parte del vidrio fundido. Esta protección se consigue mediante la limitación del número de Reynolds, que relaciona la densidad del vidrio, la velocidad del vidrio, el diámetro hidráulico del dispositivo de impulsión y la viscosidad dinámica del vidrio.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La siguiente descripción detallada está realizada a modo de explicación y no de limitación; con ella se proporcionará un conocimiento completo de la invención, y será suficiente para que una persona experta en la técnica de la fusión del vidrio entienda que la presente invención puede ser aplicada en otras incorporaciones industriales, aunque no contemplen los detalles específicos expuestos aquí. Por otra parte, algunas descripciones de los bien conocidos dispositivos, métodos y materiales utilizados, pueden ser omitidas a fin de no extender en exceso la descripción de la presente invención.

Aunque los ejemplos expuestos se refieren a un vidrio silico-sodo-cálcico, del sistema SiO_2 - Na_2CO_3 - $CaCO_3$, que es uno de los más utilizados en la actualidad, el procedimiento de la presente invención es igualmente válido para otras clases de vidrio.

En la presente invención el término de fusión de vidrio se refiere a la etapa o parte del proceso de fabricación del vidrio en la cual unas materias vitrificables son trasformadas en vidrio fundido mediante el aporte de energía térmica. Se considera que la fusión ha finalizado cuando ya se han disuelto todos los componentes sólidos de las citadas materias vitrificables. Después de la etapa de fusión, y en función de la calidad industrial requerida para el artículo final fabricado, es necesario que el vidrio fundido pase por una etapa de afinado para la eliminación de las burbujas resultantes de la anterior etapa de fusión. A la etapa de afinado la sigue la etapa de acondicionamiento, para precisar y adecuar la viscosidad del vidrio antes de pasar a la etapa de conformación, que transformará el vidrio fundido en un artículo final mediante el sistema correspondiente de conformación.

El principio que diferencia la presente invención de la fusión tradicional es la sustitución de la convección natural por la convección forzada generada por unos dispositivos de impulsión de vidrio. La velocidad que adquiere el vidrio fundido en la convección natural depende de la relación entre la fuerza ascensional y la fuerza de viscosidad en el vidrio fundido:

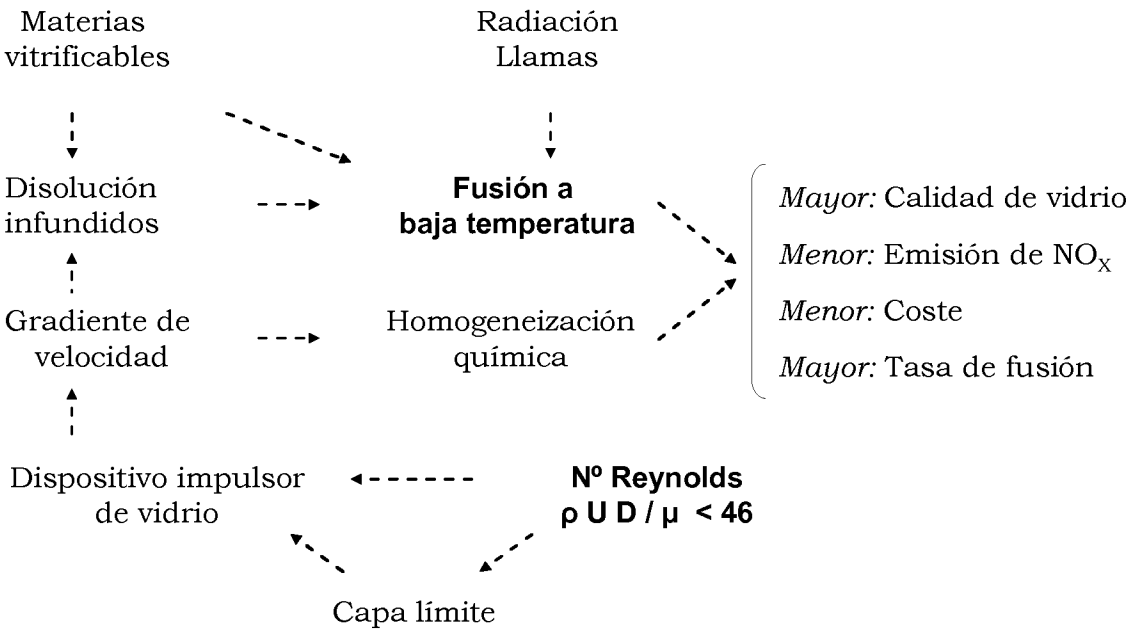
$$F_{ASCENSIONAL}/F_{VISCOSIDAD} = H^2 \bullet \rho \bullet g \bullet \beta \bullet \Delta T \,/\, (\mu \bullet V) \qquad (1)$$

siendo: H, la altura de vidrio; ρ, la densidad; g, la aceleración de la gravedad; β, el coeficiente de dilatación volumétrico; μ, la viscosidad dinámica; y V, la velocidad. La citada velocidad también depende de la relación entre la transmisión térmica del calor por convección y por radiación+conducción:

$$T_{TC}/T_{TR} = L \bullet \rho \bullet C_P \bullet V / \lambda_{R+C} \quad (2)$$

siendo: T_{TC}, la transmisión térmica por convección; T_{TR}, la transmisión térmica por radiación+conducción; L, la distancia entre las zonas caliente y fría; C_P, el calor específico; y λ_{R+C}, la conductividad térmica por radiación+conducción. De la (expresión 1) se deduce que, cuanto menor sea el coeficiente de dilatación volumétrico β del vidrio, más apropiado es el procedimiento de la presente invención, que sustituye la convección natural por una convección forzada.

DIAGRAMA 1.- *Esquema de funcionamiento de la invención.*



En el DIAGRAMA 1 se representa el esquema de funcionamiento de la presente invención, en la que a partir de la energía proporcionada por la radiación de las llamas y la bóveda del recipiente de fusión, y con la ayuda de la convección forzada, se produce la fusión y disolución a baja temperatura de las materias vitrificables introducidas en el recipiente de fusión. La convección forzada está generada por unos dispositivos de impulsión de vidrio, diseñados específicamente para esa misión, y cuyo funcionamiento está caracterizado por un número de Reynolds menor de 46, para mantener una capa límite protectora. El número de Reynolds define la velocidad de los dispositivos de impulsión de vidrio, produciendo un gradiente de velocidad que homogeneiza el vidrio fundido y acelera la disolución de los infundidos. De esta forma, se

alcanzan los objetivos principales de la invención, que son: *a)* mejorar la calidad del vidrio; *b)* disminuir la emisión de gases como los NO_X; *c)* reducir el coste de fabricación del vidrio; y *d)* aumentar la tasa de fusión.

En la FIGURA 2 se representa el esquema de una instalación para la fabricación de vidrio según la presente invención, y, en particular, la elaboración de un vidrio destinado a ser conformado en una lámina plana continua mediante el proceso de flotado sobre un baño de estaño. Esta instalación puede elaborar un caudal másico de vidrio del orden de 1000 toneladas por día, para el caso de un vidrio silico-sodo-cálcico; en la figura se señalan las principales zonas: de fusión (31), de calentamiento (32), de afinado (33), de acondicionamiento (34), y un canal de salida (35). El recipiente de fusión (31) consta de una solera, unas paredes laterales inferiores para contener el vidrio fundido y unas paredes laterales superiores que soportan la bóveda (36). La energía se suministra por medio de unos quemadores (37) situados en las paredes laterales y/o en la bóveda. La incorporación de las materias vitrificables (38) se realiza mediante una o varias máquinas de introducción (39). En el dibujo se han incluido varios dispositivos de impulsión de vidrio (40), en este caso, situados dentro de unos recintos de impulsión (42) que están adosados al recipiente de fusión (31). También se ha señalado la zona (43) de introducción de materias vitrificables, y la zona (44) en la que ya no se produce la entrada de materias vitrificables en el recipiente de fusión (31).

La temperatura media del vidrio, en la zona de introducción de materias vitrificables (43), perteneciente al procedimiento de la presente invención, $Tm_{INVENCIÓN}$, es notablemente inferior a la temperatura, $Tm_{TRADICIONAL}$, en la zona caliente de un horno tradicional de fusión para la misma clase de vidrio.

Una vez finalizada la fusión, el vidrio fundido debe ser afinado en otro recipiente (33), al cual pasa mediante un vertedero (45), FIGURA 10, (64), con paso directo entre los recipientes de fusión y de afinado, o preferiblemente mediante un recipiente intermedio (32) de calentamiento (63); desde el recipiente de afinado (33), el vidrio pasa por un canal sin retorno hasta la zona de acondicionamiento (34), y luego a un canal de salida (35) que comunica el recipiente de acondicionamiento con el correspondiente dispositivo de conformación, en este caso un baño de estaño fundido, no mostrado aquí.

La temperatura de fusión y disolución del procedimiento de la presente invención, es superior a la temperatura de formación de una fase líquida

obtenida como reacción de parte de las materias vitrificables; en un ejemplo de aplicación para un vidrio silico-sodo-cálcico, al elevar la temperatura, las materias vitrificables se van convirtiendo en vidrio, mostrando tres fases bien diferenciadas [*R.Conrad, "Thermodynamics of glass melts and thermo-chemistry of glass forming batches", International Kreidl Symposium, Trecin 2004*]: hasta unos 840 °C, las materias vitrificables permanecen esencialmente en estado sólido; luego comienza la fusión de sus componentes hasta los 1100 °C; a esta temperatura, el conjunto es esencialmente un fluido con grandes cantidades de inclusiones sólidas y gaseosas; por último, cerca de los 1200 °C ya han finalizado los cambios químicos, y la disolución de la sílice residual es una cuestión de tiempo y gradiente de velocidad; una vez convertidas las materias vitrificables en vidrio fundido, solamente quedan en éste pequeñas burbujas que se eliminarán en la zona de afinado.

La energía necesaria para la fusión del vidrio es suministrada mediante varios quemadores (37) de combustión, FIGURA 3, instalados en las paredes laterales y/o en la bóveda del recipiente de fusión.

Las materias vitrificables (38), FIGURA 2, son incorporadas en la zona (43) situada aguas arriba del recipiente de fusión (31) por medio de una o varias máquinas de introducción (39); las citadas materias vitrificables (38) son distribuidas de una forma predeterminada, con una tasa constante, FIGURA 12 (283), o con una tasa variable, FIGURA 11 (183). La superficie de la zona (43) de introducción de materias es suficientemente extensa como para permitir: *a)* que los quemadores puedan introducir toda la energía necesaria, (184 y 284) para la fusión y *b)* que su incorporación a las corrientes de convección del vidrio, se realice siempre sobre una fase líquida. En los Ejemplos 1 y 2, esta zona (43) ocupa el 50% de la superficie total del recipiente de fusión (31).

Para que tengan lugar las reacciones de fusión de las materias vitrificables y la elevación de la temperatura del vidrio fundido hasta la temperatura de fusión, se necesita una determinada cantidad de calor, que, para un tipo de vidrio silico-sodo-cálcico, es de 2220 kJ/kg para la fusión del vidrio a la temperatura de 1200 °C. [*C. Kröger, Glastesch. Ber. 26, 202; referencia de "Glass Furnaces", página 80*]. La energía útil requerida para la fusión del vidrio fundido que se debe aportar desde las llamas de combustión y desde la bóveda de la zona de fusión es conocida [*W. Trier; "Glass Furnaces, Design Construction and*

Operation", Society of Glass Technology, página189] y [*R. Beerkens, y A. Lankhorst, TNO : "Combustion & Fuels for Glass Furnaces"*].

A la energía necesaria para la fusión del vidrio hay que añadir la energía correspondiente a las pérdidas térmicas que se producen a través de las paredes laterales y de la solera del recipiente de fusión, así como las pérdidas térmicas singulares, principalmente debidas a la refrigeración de los dispositivos de impulsión de vidrio; con estos parámetros pueden establecerse las relaciones generales para el recipiente de fusión:

$$Q_V = K_F + K_E \bullet T_V \quad (3)$$

$$S_F \bullet Q_R = Q_V \bullet C_M + Q_P \quad (4)$$

siendo: Q_V, el calor necesario para la fusión del vidrio y elevar la temperatura del vidrio hasta Tv; K_F, el calor de fusión del vidrio; K_E, la entalpía del vidrio y de los gases hasta la temperatura T_V; T_V, la temperatura del vidrio; S_F, la superficie de introducción de materias primas en el recipiente de fusión; Q_R, la energía por unidad de superficie radiada hacia el vidrio por las llamas de combustión y por la bóveda; C_M, el caudal másico de vidrio; y Q_P, la suma de las pérdidas exteriores por los refractarios laterales y de suela, y las pérdidas singulares. La energía radiada por unidad de superficie, Q_R, depende de las temperaturas de llamas, bóveda, y vidrio.

El vidrio fundido se comporta como un fluido newtoniano, y su viscosidad puede relacionarse con la temperatura por medio de la ecuación de Fulcher, con los coeficientes A, B y T_0:

$$Log_{10} (\mu \text{ poise}) = A + B/(T_V - T_0) \quad (5)$$

siendo: T_V la temperatura del vidrio en grados centígrados.

Desde el momento de su incorporación al recipiente de fusión, las materias vitrificables (38) son arrastradas por las corrientes del sistema de convección forzada e introducidas dentro de la masa de vidrio fundido.

La materias vitrificables comienzan a fundirse, necesitando para ello una determinada cantidad de energía radiante (184 y 284) distribuida a lo largo del recipiente de fusión, y resultante de la distribución de las temperaturas de la bóveda (185 y 285) y del vidrio (186 y 286) en el sentido longitudinal del horno, así como de la forma predeterminada de introducción (183 y 283) de las materias vitrificables en la zona (43) del recipiente de fusión, ver FIGURAS 11 y 12.

Una vez finalizada la introducción de las materias vitrificables en la zona (43) aguas arriba del recipiente de fusión (31), el vidrio fundido continúa su trayectoria en la convección forzada de la zona (44), aguas abajo del recipiente de fusión, zona en la cual ya no se produce la introducción de nuevas materias vitrificables, y en la que finaliza la disolución de las partículas sólidas de las citadas materias.

Para subsanar uno de los inconvenientes de la fusión tradicional, consistente en el hecho de que la energía necesaria para la fusión no puede ser suministrada en su totalidad en la misma zona en la que son introducidas las materias vitrificables (38), la presente invención utiliza una convección forzada que transmite la energía térmica de una parte a otra, tanto en planos horizontales como en el sentido vertical del recipiente de fusión. Esta convección forzada está generada por unos dispositivos de impulsión de vidrio (40) que pueden estar situados en diversas posiciones con relación al recipiente de fusión, FIGURA 9: *a)* situados (46) dentro del perímetro del recipiente de fusión, pudiéndose utilizar una bóveda suspendida y quemadores en las paredes laterales y/o en la bóveda; y *b)* situados, preferiblemente, (47) en recintos adosados (42) a las paredes laterales del recipiente de fusión y en comunicación hidráulica con el mismo.

La convección forzada que utiliza la presente invención para la fusión de las materias vitrificables está generada por uno o por varios dispositivos de impulsión de vidrio, que forman también parte y objeto de la invención; el objeto principal de los dispositivos de impulsión es el de propulsar o impulsar el vidrio para transportar y distribuir la energía necesaria para la fusión. En la fusión tradicional se utilizan algunas veces unos mecanismos denominados agitadores o "stirrers", fuera de la zona de introducción de las materias vitrificables en el horno de fusión, siendo uno de los diseños más antiguos el de un cilindro que gira alrededor de un eje vertical y se desplaza entre la masa de vidrio fundido [*W. Trier, "Glass Furnaces, Design Construction and Operation", Society of Glass Technology, página 176*]. En la fusión tradicional, los agitadores o "stirrers" tienen como finalidad la homogeneización química de un vidrio ya fundido y disuelto, mientras que en la presente invención los dispositivos de impulsión tienen como finalidad principal acelerar la fusión y la disolución de las materias vitrificables, al mismo tiempo que producen un cizallamiento sobre el vidrio

fundido, obteniendo como resultado una mejor calidad del artículo final de vidrio.

Aunque los dispositivos de impulsión de vidrio (40) pueden implantarse directamente en el recipiente de fusión, FIGURA 9 (46), preferiblemente se sitúan dentro de unos recintos de impulsión (42), FIGURA 9 (47). En las FIGURAS 3 y 4, se expone un ejemplo de la posición de los recintos de impulsión (42) respecto al recipiente de fusión (31) y un ejemplo de diseño para un dispositivo de impulsión de vidrio. Las paredes laterales del recinto de impulsión (42) se asemejan en su función a la envolvente en una bomba de impulsión, donde la parte móvil está formada por los dispositivos de impulsión de vidrio (40); cada dispositivo gira alrededor de un eje de rotación (48) a una velocidad angular ω; del eje de rotación parten uno o varios brazos (49) de impulsión en posición esencialmente horizontal, y de cada uno de los brazos de impulsión parten una o varias barras de impulsión (50) en posición aparentemente vertical. El movimiento de rotación del dispositivo de impulsión (40) produce el desplazamiento de las barras de impulsión (50) dentro del vidrio fundido, obligándolo a pasar desde una posición aguas abajo (52) del recipiente de fusión a describir unas trayectorias (51) envolventes dentro del recinto de impulsión, y a pasar otra vez al recipiente de fusión en una posición aguas arriba (53). La entrada del vidrio tiene las componentes axial y radial, desde la zona interior y desde el fondo (54) del recipiente de fusión. El dispositivo de impulsión aumenta la velocidad del vidrio por la acción de la fuerza centrífuga (55) provocada por el movimiento del impulsor de vidrio dentro del recinto.

En el esquema de la FIGURA 4, el recinto de impulsión (42) presenta unos ángulos "de entrada θ_E" (52) y "de salida θ_S" (53), cuyo valor se define en función del resto de los parámetros de la fusión, como el caudal másico, la geometría, y las necesidades de transporte de energía térmica. La convección forzada de vidrio fundido tiene componentes en todas las direcciones, entre ellas, en la dirección (56) desde aguas abajo hacia aguas arriba y contraria a la dirección (57) del caudal másico del vidrio.

La energía transportada por la convección forzada puede expresarse de la forma:

$$Q_X = M_X \bullet C_P \bullet \Delta T_X \qquad (6)$$

siendo: Q_X, la energía transportada por la convección forzada; M_X, el caudal másico de la corriente de convección forzada en la dirección longitudinal, en el

sentido desde aguas abajo hacia aguas arriba del recipiente de fusión; y ΔT_X, el gradiente de temperatura en la dirección longitudinal del recipiente de fusión.

En los Ejemplos 1 y 2, se exponen unos valores del gradiente térmico ΔT_X en el sentido longitudinal del recipiente de fusión: *a)* 37 °C en 24 metros, en el Ejemplo 1; y *b)* 103 °C en 30 metros, en el Ejemplo 2.

El número de dispositivos de impulsión utilizados en el procedimiento de la invención puede ser uno o, preferiblemente, mayor de uno, dependiendo su número de la clase de vidrio, del caudal másico, de la tasa de introducción de materias vitrificables, de la temperatura, de la geometría, y de las dimensiones del recipiente de fusión.

En la FIGURA 5, se ha representado la geometría de un dispositivo de impulsión de tipo hélice con álabes o palas; el diámetro característico de estos dispositivos es D_E; la velocidad tangencial que transmiten al vidrio fundido es la velocidad periférica U, que es igual al producto de la velocidad angular ω por la mitad del diámetro D_E. El número adimensional de Reynolds que caracteriza el dispositivo de impulsión tipo hélice viene dado por la expresión:

$$Re = \rho \bullet U \bullet D_E / \mu \qquad (7)$$

siendo: Re, el número adimensional de Reynolds; ρ, la densidad del vidrio; U, la velocidad característica del impulsor, que en este ejemplo corresponde a la velocidad periférica; D_E, el diámetro del impulsor de hélice; y, μ, la viscosidad dinámica del vidrio fundido, tal como se muestra en la citada FIGURA 5.

La FIGURA 6 representa un dispositivo de impulsión de vidrio con un eje de rotación (48), un solo brazo de impulsión (49), y una única barra de impulsión (50), caracterizándose por la velocidad angular de giro ω, el radio de giro R_E y el diámetro de la barra de impulsión D_H; en este ejemplo, el brazo de impulsión (49) está situado por encima del nivel del vidrio (58). En la parte inferior de la figura se representa la sección ampliada de una barra de impulsión en movimiento dentro del vidrio fundido, con su diámetro hidráulico D_H (59) y con su velocidad de desplazamiento U (60), que es igual al producto de la velocidad angular ω por el radio de giro R_E de la barra de impulsión. También se ha señalado la dirección o tendencia de las fuerzas de inercia (61) y de viscosidad (62) cuando la barra de impulsión (50) se mueve dentro de la masa de vidrio fundido; el número adimensional de Reynolds que caracteriza al dispositivo de impulsión tipo brazos y barras viene dado por la expresión:

$$Re = \rho \bullet U \bullet D_H / \mu \qquad (8)$$

siendo: Re, el número adimensional de Reynolds; ρ, la densidad del vidrio; U, la velocidad característica del impulsor, que en este ejemplo corresponde a la velocidad de desplazamiento de la barra de impulsión (50); D_H, el diámetro hidráulico de la barra exterior del impulsor, que es igual a cuatro veces el área de la sección dividido por el perímetro mojado; y μ, la viscosidad dinámica del vidrio fundido, tal como se muestra en la citada FIGURA 6.

En la FIGURA 7, se han representado algunos ejemplos de dispositivos de impulsión del tipo brazos y barras; cada dispositivo de impulsión de vidrio está formado por uno o varios brazos de impulsión que giran alrededor de un eje vertical; cada brazo de impulsión está formado por una o varias barras de impulsión, pudiendo tener éstas radios de giro iguales o diferentes entre sí dentro de cada dispositivo de impulsión; en la citada figura se exponen los dispositivos formados por: *a)* un brazo y una barra; *b)* dos brazos, cada uno de ellos con una barra; *c)* un brazo con dos barras; *d)* un brazo con un bucle; y *e)* dos brazos con dos barras. Los dispositivos de impulsión de vidrio de los Ejemplos 1 y 2 de la presente invención, corresponden al tipo de dos brazos con dos barras expuesto en la citada FIGURA 7, esquema e). Cada barra de impulsión puede tener una geometría y una sección trasversal iguales o diferentes al del resto de barras del dispositivo de impulsión, en la FIGURA 8 se muestran algunas secciones de las barras de impulsión como: *S1)* circular, *S2)* oval, *S3)* poligonal, *S4)* cuadrada, *S5)* y *S6)* rectangular.

Cada dispositivo de impulsión origina el movimiento del vidrio fundido en todas las direcciones, generando un gradiente de velocidad en su zona de influencia igual a:

$$\text{Grad. } V = dV/dn \qquad (9)$$

siendo: Grad.V, el gradiente de velocidad; dV, la variación de la velocidad en la dirección n; y, n, la dirección perpendicular a la dirección de la velocidad V de cada partícula de vidrio.

A partir del gradiente de velocidad generado por cada dispositivo de impulsión en su recinto de impulsión y en la parte del recipiente de fusión, hasta donde el gradiente de velocidad es del uno por ciento del gradiente en el recintote impulsión, puede obtenerse un gradiente medio para todo el conjunto que comprende al recinto de impulsión y a la parte que le corresponde del recipiente de fusión, según la forma proporcional:

$$G_M = G_I \bullet (M_I + 0{,}01 \bullet M_F)/(M_I+M_F) \qquad (10)$$

siendo: G_M, el gradiente medio de velocidad; G_I, el gradiente de velocidad en el recinto de impulsión; M_I, la masa de vidrio en el recinto de impulsión; y M_F, la masa de vidrio en el recipiente de fusión, sobre la que actúa el dispositivo de impulsión.

El comportamiento de la mezcla de vidrio fundido y de las burbujas de gas en el recipiente de fusión con convección forzada es similar al comportamiento de varias esferas compresibles en un medio mucho más denso, que experimentan un alargamiento y un cambio de forma en función de los campos de presión que vayan recorriendo, lo que ocasiona la coalescencia entre ellas hasta lograr el volumen suficiente para ascender y romper en la superficie libre del vidrio fundido. El gradiente de velocidad tiene los siguientes efectos: *a)* ayuda a la eliminación de las burbujas de gran tamaño procedentes de las primeras reacciones de fusión; y *b)* al favorecer la disolución de la sílice y disminuir la acidez en la interfase infundido-vidrio, disminuye la nucleación de pequeñas burbujas, ayudando en la posterior etapa de afinado.

Los gradientes de velocidad generados por cada dispositivo de impulsión pueden ser iguales o diferentes entre sí, con la finalidad de mantener constante el número de Reynolds cuando los dispositivos de impulsión de vidrio están situados en zonas/recintos del recipiente de fusión con diferentes temperaturas del vidrio fundido.

La introducción de las materias vitrificables (38) en distintos lugares de la zona de introducción (43) del recipiente de fusión determina los diferentes tiempos de estancia del vidrio para cada sección de la zona de introducción, según la relación:

$$t_{ME} = L \bullet A \bullet H_F \bullet \rho \ / \ E \qquad (11)$$

siendo: t_{ME}, el tiempo medio de estancia; L, una distancia longitudinal en el recipiente de fusión; A, la anchura del recipiente de fusión; H_F, la altura de vidrio; y E, el caudal másico de vidrio fundido que pasa por cada sección transversal de la zona (43). El tiempo medio de estancia del vidrio fundido en la zona (44) es constante para todas sus secciones, ya que en esta zona no tiene lugar la incorporación de materias vitrificables.

A medida que las materias vitrificables se van incorporando al recipiente de fusión, comienza su fusión y su disolución a un ritmo que depende del valor del gradiente medio de velocidad y de la temperatura del vidrio; en el caso de un

vidrio silico-sodo-cálcico, la sílice es el último sólido en fundir, y la fuerza conductora del proceso de disolución es el gradiente de concentración desde la superficie del grano de sílice hacia el vidrio ya fundido (*Jan Hlaváč*); el tiempo de disolución de un infundido de sílice depende esencialmente de su coeficiente de difusión en el vidrio, del gradiente de concentración en el límite SiO_2-vidrio fundido, y del tamaño inicial del infundido.

Puede estimarse el tiempo de disolución de los infundidos cuando son arrastrados por una convección forzada en el vidrio fundido a una determinada temperatura; para el caso de un vidrio silico-sodo-cálcico, L. Němec, referencia [0010] y R. Beerkens, referencia [0011], exponen unas curvas para relacionar estos parámetros:

$$t_D = f_D\,(\text{Grad.V};\ T_V) \qquad (12)$$

siendo: t_D, el tiempo de disolución en horas; f_D, es una función; Grad.V, el gradiente de velocidad; y T_V, la temperatura del vidrio. Estos dos últimos parámetros son variables a lo largo de cada una de las trayectorias que sigue el vidrio fundido en el recipiente de fusión.

Este tiempo de disolución puede ser relacionado con el tiempo de estancia de las materias vitrificables y del vidrio fundido dentro de la convección forzada, con su gradiente de velocidad y con su temperatura, para cuantificar la disolución de los infundidos y el momento en que se alcanza la disolución total de los mismos. Tal como se expone en las FIGURAS 11 y 12, valores (187 y 287), los infundidos comienzan a disolverse desde el mismo momento de su entrada en la zona (43) del recipiente de fusión, y finalizan su disolución en la zona (44), en la que ya no se produce la introducción de materias vitrificables. Esta zona final (44) del recipiente de fusión (31) comprende varias subzonas que se comportan como mezcladores independientes entre sí, el tiempo de disolución t_D de los infundidos debe ser varias veces inferior al tiempo medio de estancia t_{ME} del vidrio en la zona de fusión; es decir, $t_D << t_{ME}$.

La convección forzada genera un gradiente de velocidad continuo y variable que realiza dos funciones principales, DIAGRAMA 1,: *a)* acelerar el proceso de fusión y de disolución de los infundidos de las materias vitrificables, y *b)* mejorar la homogeneidad del vidrio fundido. Es un objeto de la presente invención alcanzar una tasa de fusión, C_M, mayor de 2 toneladas al día por metro cuadrado de superficie del recipiente de fusión, y preferiblemente mayor de 3 toneladas al día por metro cuadrado de superficie del recipiente de fusión.

La convección forzada produce un cizallamiento sobre la masa de vidrio fundido que es proporcional a su gradiente de velocidad; este gradiente de velocidad ocasiona una disminución continua de la escala de las heterogeneidades existentes en el vidrio fundido de la forma siguiente:

$$\delta_I/\delta_F = t \bullet Grad.V \bullet (\mu/\mu_H) \qquad (13)$$

siendo: δ_I, el espesor inicial de la heterogeneidad; δ_F, el espesor final de la heterogeneidad; t, el tiempo de actuación del gradiente de velocidad; μ, la viscosidad del vidrio; y μ_H, la viscosidad de la heterogeneidad.

Las heterogeneidades existentes en el vidrio fundido se convierten en estratos de vidrio frío una vez conformado el artículo final; estos estratos pueden ser detectados y cuantificados mediante el índice de refracción que presentan frente al paso de la luz; de esta forma, las heterogeneidades existentes en la masa de vidrio fundido pueden ser definidas y cuantificadas mediante la medición del gradiente del índice de refracción en los estratos del artículo final de vidrio frío. Cada heterogeneidad puede cuantificarse mediante los dos parámetros: *1)* la *Intensidad de la heterogeneidad*, que traduce o representa las diferencias de concentración de un punto a otro; y *2)* el grado o *Escala de la heterogeneidad*, que representa las distancias entre estos puntos. Ambos parámetros pueden ser cuantificados mediante la medición de las variaciones locales del índice de refracción.

La patente (ES 384397, 10 OCT 1970), señala la clasificación de la heterogeneidad de la masa de una lámina de vidrio en función del número de picos superiores a un incremento del índice de refracción, Δn, de $3 \bullet 10^{-5}$ entre los estratos que se encuentran en el espesor de la citada lámina de vidrio.

J. BRETSCHNEIDER [*"Interferometric determination of the homogeneity of float glass", XVI Congreso Internacional del Vidrio, Madrid, Volumen 6, página 109*] señala diversos valores medios del índice de refracción, Δn, en un vidrio plano flotado para los casos de fabricación: *a)* sin ningún método de homogeneización; *b)* con agitación, "stirring"; y *c)* con borboteadores.

El cizallamiento generado por la convección forzada en una masa de vidrio fundido, reduce el espesor de las heterogeneidades, aumentando el gradiente de concentración y acelerando el proceso de disolución de las partículas sólidas o infundidos; de esta forma, se mejora la homogeneidad del vidrio fundido y la calidad del artículo final. Es un objeto de la presente invención disminuir la

variación media del índice de refracción, Δn, entre los estratos de vidrio en el artículo final, hasta valores menores que $3 \bullet 10^{-5}$ y, preferiblemente, hasta valores menores que $1 \bullet 10^{-5}$.

En el actual estado de la técnica, y para artículos de vidrio que requieren una alta calidad óptica, tales como los substratos utilizados en la producción de AMLCDs (*Corning Incorporated,* US 2003/0101750 A1), las cuerdas y estrías heterogéneas de vidrio procedentes de la fusión son homogeneizadas mediante recipientes y agitadores construidos con aleaciones de platino, que pueden causar inclusiones del citado metal en el vidrio fundido. A diferencia con esta técnica actual de fabricación, el procedimiento de la presente invención hace innecesaria la mayor parte o la totalidad de esta clase de agitación.

Los óxidos de nitrógeno, NO_X, tienen una especial importancia en la fabricación del vidrio ya que las emisiones de gases están sujetas a regulaciones medioambientales cada vez más restrictivas; los hornos de vidrio generan NO_X de las siguientes formas: *a)* por la reacción del N_2 y O_2 del aire de combustión, que produce principalmente NO de origen "térmico", y que depende de la temperatura de la llama de combustión; *b)* por la evolución del NO_2 procedente de los nitratos presentes en las materias vitrificables; y *c)* por la oxidación del nitrógeno existente en el fuel y/o gas. El precalentamiento del aire de combustión incrementa la formación de NO_X, mientras que la oxi-combustión la reduce en gran medida; cuando los gases se enfrían, la reacción inversa está limitada cinéticamente por la elevada energía de activación, y los gases NO_X no desaparecen.

E. Lauwers y W. Reul-Heeren [*"Industrial experience with 100% oxi-fuel fired furnaces", XVI Congreso Internacional del Vidrio, Madrid, Volumen 6, página 305*] señalan que un incremento de 45 °C en la temperatura de las llamas de combustión, en el rango de temperatura de 1650 °C, puede duplicar la formación de gases NO_X.

El efecto de la temperatura sobre los niveles de concentración de NO_X en los gases de salida del proceso de combustión, viene dado [*"Alternative Control Techniques Document - NO_X Emissions from Glass Manufacturing", U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, June 1994", page 4-3*] por la expresión:

$$C_{NO} = 5 \bullet 10^{17} \bullet [\exp(-72300/T_{LL})] \bullet yN_2 \bullet yO_2^{0,5} \bullet t \qquad (14)$$

siendo: C_{NO}, la concentración de NO en ppm; yN_2, fracción del gas N_2; yO_2, fracción del gas O_2; t, el tiempo que permanecen los gases en la zona de la llama; y T_{LL}, la temperatura de las llamas de combustión en grados Kelvin.

R.Beerkens, y A. Lankhorst [*TNO: Combustion & Fuels for Glass Furnaces*] señalan que la temperatura de la llama depende de diversos factores como la clase de combustible, la temperatura del aire, el contenido de oxígeno, y el calor transferido desde las llamas por convección y radiación hacia el vidrio y hacia la bóveda del recipiente o cámara de fusión. En el procedimiento de la presente invención, al disminuir la temperatura del vidrio, disminuye la temperatura de la bóveda y por tanto también la temperatura de las llamas T_{LL}, por lo que, según la (expresión 14), se reduce la emisión de gases NO_X.

En los hornos tradicionales, y en el caso de un vidrio silico-sodo-cálcico, en la fusión tradicional se alcanzan temperaturas de bóveda del orden de 1604 °C, y temperaturas del vidrio del orden de 1520 °C, [*B.W. Webb and M.Q. McQuay: "Development, Experimental Validation, and Application of Advanced Combustion Space Models for Glass Melting Furnaces", Brigham Young Universiy, figura 44*].

En el procedimiento de la presente invención, la convección forzada con su gradiente de velocidad permite realizar la fusión y la disolución de las materias vitrificables con una menor temperatura del vidrio en el recipiente de fusión, según se expone en las gráficas (186 y 286), FIGURAS 11 y 12; a estas temperaturas les corresponden las temperaturas de bóveda que se exponen en las gráficas (185 y 285), y unas temperaturas de las llamas de combustión de los quemadores del recipiente de fusión notablemente menores que las de la fusión tradicional, teniendo como resultado una menor formación de gases NO_X. En los Ejemplos 1 y 2, la temperatura media del vidrio en el recipiente de fusión, $Tm_{INVENCIÓN}$, del procedimiento de la invención, es del orden de 250 °C inferior a la temperatura, $Tm_{TRADICIONAL}$, en la zona caliente de un horno tradicional según el procedimiento actual de la técnica para la misma clase de vidrio, que para un vidrio silico-sodo-cálcico es del orden de 1520 °C. En las Tablas 1 y 2 se exponen los valores de concentración en NO, que corresponden a una fusión tradicional y a los Ejemplos 1 y 2 de la presente invención; la reducción de la emisión de NO_X depende de la superficie de la zona (43) de introducción de las materias vitrificables en el recipiente de fusión (31), ya que influye sobre la energía por unidad de superficie Q_R aportada al vidrio mediante las llamas de combustión.

Es una finalidad de la presente invención la disminución de la temperatura media del vidrio en el recipiente de fusión, $Tm_{INVENCIÓN}$, respecto a la temperatura, $Tm_{TRADICIONAL}$, en la zona caliente de un horno tradicional con el estado actual de la técnica para la misma clase de vidrio, en una cantidad superior a 125 °C, ($Tm_{TRADICIONAL}$ - $Tm_{INVENCIÓN}$) ≥ 125 °C, y, preferiblemente en una cantidad superior a 250 °C. Estos valores implican para el procedimiento de la invención una reducción en la formación de gases NO_X térmicos, tal como se expone en las Tablas 1 y 2. Por ello, es también una finalidad de la presente invención reducir la emisión de gases NO_X al medio ambiente hasta valores inferiores a 1 kilogramo de NO_X por tonelada de vidrio producido, y preferiblemente hasta valores inferiores a 0,5 kilogramos de NO_X por tonelada de vidrio producido; contribuyendo, de esta forma, a unas regulaciones medioambientales más restrictivas.

Es también un objeto de la presente invención mejorar los costes de fabricación como consecuencia de: *a)* una menor temperatura en los procesos de fusión y afinado, aumentando la eficiencia energética de los combustibles; *b)* una mayor extracción o caudal másico por unidad de superficie, reduciendo el tamaño del horno; *c)* unas menores pérdidas térmicas al exterior; y d) una mayor flexibilidad y adaptación a las particularidades de la fabricación del vidrio, como consecuencia de la reducción del tiempo de estancia en la instalación.

Una vez definida y determinada la cantidad de energía a transportar y distribuir para la fusión del vidrio y la disolución de todos los infundidos mediante la utilización de los dispositivos de impulsión de vidrio que son objeto de la presente invención, es necesario resolver la causa principal de la falta de evolución de la fusión tradicional del vidrio, que es la corrosión y ataque químico que la masa de vidrio fundido produce a los materiales en movimiento que se encuentran en su interior.

Aunque podrían utilizarse dispositivos de impulsión del tipo de hélices con palas, FIGURA 5, o del tipo de brazos y barras de impulsión, FIGURA 6, sin refrigeración y hechos de materiales como refractarios, platino y sus homólogos, óxido de cromo, y molibdeno y sus homólogos, la duración o tiempo de vida de estos dispositivos sería muy corto en relación con la vida del horno; por ello, es preferible la utilización de dispositivos de impulsión refrigerados mediante un fluido refrigerante que circula por su interior.

En los dispositivos de impulsión que no tienen refrigeración interior y cuya temperatura es igual a la del vidrio, se forma una capa límite de velocidad alrededor de dichos dispositivos. En los dispositivos de impulsión que tienen refrigeración interior se forma también una capa límite de temperatura; el descenso de temperatura que viene del dispositivo de impulsión refrigerado sólo se extiende hasta una estrecha zona en contacto con el citado dispositivo de impulsión. En un régimen laminar, como el del movimiento del dispositivo de impulsión en el vidrio fundido, la relación entre los espesores de estas dos capas, de temperatura y de velocidad, está determinada por la raíz cuadrada del número adimensional de Prandtl según las expresiones:

$$\delta_T = \delta_V \bullet Pr^{0,5} \quad (15)$$

$$Pr = \mu \bullet C_P / k \quad (16)$$

siendo: δ_T, la capa límite térmica; δ_V, la capa límite de velocidad; Pr, el número adimensional de Prandtl; C_P, el calor específico del vidrio fundido; y k, la conductividad térmica del vidrio fundido. Para un vidrio silico-sodo-cálcico que se encuentra a la temperatura del recipiente de fusión, el espesor de la capa límite de temperatura alrededor de un dispositivo de impulsión en movimiento dentro del vidrio fundido es muy superior al espesor de la capa límite de velocidad.

Con el objeto de evitar la corrosión hidráulica y el ataque químico de los dispositivos de impulsión por parte del vidrio fundido, la presente invención consigue la formación de una capa límite protectora alrededor de todo el perímetro sumergido del dispositivo de impulsión, bien sea del tipo de hélice, FIGURA 5, o de barras, FIGURA 6; esta capa límite es una región de transición entre la superficie del dispositivo de impulsión y el vidrio fundido, y su espesor está determinado por la distancia existente entre la superficie del dispositivo de impulsión y el punto donde el perfil de velocidad alcanza el uno por ciento de la velocidad periférica del dispositivo de impulsión.

La capa límite protectora del dispositivo de impulsión depende del número de Reynolds, que expresa la relación entre las fuerzas de inercia y las fuerzas de viscosidad existentes en el vidrio cuando los impulsores de hélice o de barras están en movimiento. Por ello, en el procedimiento de la presente invención, cada elemento de impulsión está definido con la finalidad y el criterio prioritario de mantener la formación de una capa límite permanente alrededor de toda la periferia de las partes móviles de los dispositivos de impulsión sumergidas en el

vidrio fundido. Todos los parámetros de funcionamiento del dispositivo de impulsión están subordinados a este hecho fundamental que caracteriza la invención, ver DIAGRAMA 1.

En la periferia de las barras de impulsión que se mueven dentro del vidrio fundido a baja velocidad, el valor local de Nusselt varía poco en la periferia de la citada barra, ya que la transmisión de calor se realiza principalmente por conducción; cuando se aumenta la velocidad, la contribución de la convección aumenta y el número de Nusselt local varía en la periferia de la barra de impulsión, [*R. P. Bharti, R.P. Chhabra, V. Eswaram : "Steady forced convection heat transfer from a heated circular cylinder to power-law fluids", International Journal of Heat and Mass Transfer 50 (2007) 977-990*]; la variación del número local de Nusselt, Nu(θ), en la periferia de una sección circular es del orden de 6 a 1, siendo mayor en el punto frontal (θ = 0 grados) que en la zona trasera o de estancamiento (θ = 120 a 180 grados) para un régimen de flujo de calor constante a través de la pared de las barras de impulsión; este número local de Nusselt, Nu (θ), representa la relación entre el calor transferido por convección y el calor transferido en el caso de que sólo hubiera conducción.

La forma de la sección transversal de la barra de impulsión influye sobre la formación de una capa térmica en su periferia; si la sección de la barra de impulsión pasa de una forma circular a una forma elíptica más alargada en el sentido del movimiento, decrece el número de Reynolds y la transmisión de calor entre el vidrio fundido y la barra de impulsión, [*R.P. Bharti , P. Sivakumar , R.P. Chhabra : "Forced convection heat transfer from an elliptical cylinder to power-law fluids", International Journal of Heat and Mass Transfer 51 (2008) 1838-1853*], formándose una capa límite térmica mayor alrededor de la citada barra de impulsión.

Con el objeto de aumentar la impulsión de vidrio y el gradiente de velocidad, puede utilizarse más de una barra de impulsión en cada brazo del dispositivo de impulsión, como en el ejemplo de dispositivo con dos brazos (49) y dos barras (50) por brazo de las FIGURAS 3 y 4; en estos casos, para la utilización de más de una barra por cada brazo del dispositivo de impulsión, y con una disposición de una barra detrás de la otra en el sentido del movimiento, los valores del número de Reynolds y de la transmisión de calor del vidrio a la barra de impulsión situada delante, en el sentido del movimiento, son mayores

que los valores correspondientes a la barra posicionada aguas abajo, aunque ambos valores son menores que los correspondientes a una barra aislada [*R. C. Patil, R. P. Bharti, y R. P. Chhabra : "Forced Convection Heat Transfer in Power Law Liquids from a Pair of Cylinders in Tandem Arrangement", Ind. Eng. Chem. Res., (2008)*].

En la presente invención, y en el caso de dispositivos de impulsión de brazos y barras, las barras de impulsión (50) se encuentran preferiblemente dentro de los recintos de impulsión de vidrio (42), y en su recorrido guardan una cierta distancia respecto a la pared. La distancia entre la barra de impulsión y la pared del recinto influye sobre el valor crítico del número de Reynolds para el cual tiene lugar la transición de un régimen estacionario a otro no estacionario, ya que cuando disminuye la distancia entre la barra de impulsión y la pared, el valor crítico de Reynolds aumenta [*S. Mettu, N. Verma, R.P. Chhabra: "Momentum and heat transfer from an asymmetrically confined circular cylinder in a plane channel", Heat Mass Transfer, (2005)*]; cuando la barra de impulsión se aproxima a la pared, la interacción entre la capa límite de la pared y la capa límite de la barra de impulsión modifica la estabilidad del flujo. Para barras cilíndricas muy alejadas de la pared del recinto, cuando el número de Reynolds aumenta a 46 se pierde la estabilidad del flujo y se forman vórtices oscilantes detrás de la citada barra cilíndrica.

Considerando una barra de impulsión que se mueve en una zona de la masa de vidrio lo suficientemente grande y alejada de las paredes laterales, para números de Reynolds bajos, Re < 6, el flujo es laminar y estacionario, y no se separa de la barra de impulsión [*M. Duyff: "A numerical bifurcation analysis of flow around a circular cylinder", University of Groningen, October 2006, page 5*]; a medida que se aumenta la velocidad de la barra de impulsión, el flujo sigue siendo laminar y estacionario, pero se va separando de la barra de impulsión. El valor crítico de Re < 46 marca la región en la que el flujo se mantiene estacionario. Es un objeto de la presente invención que el número de Reynolds que corresponde al funcionamiento de cada dispositivo de impulsión de vidrio, FIGURAS 5 y 6, sea menor de 46 y, preferiblemente, menor de 24; de esta forma, se establece una capa límite permanente alrededor de todas las partes del impulsor sumergidas en el vidrio fundido. Esta capa límite permanente protectora se establece siempre para cualquier clase de vidrio fundido, independiente de la temperatura y de la viscosidad del vidrio; por ello, la

presente invención es válida tanto para un vidrio silico-sodo-cálcico, como para un vidrio destinado para fabricar pantallas TFT o LCD, o para otras diferentes clases de vidrios.

Cuando los dispositivos de impulsión tienen refrigeración interna, la capa límite permanente de vidrio frío fijado en la superficie sumergida ejerce también como aislante térmico, y limita la cantidad de energía térmica procedente del vidrio fundido que es absorbida por el dispositivo de impulsión.

Teniendo en cuenta el fundamento de la presente invención de limitar el número de Reynolds de los dispositivos de impulsión de vidrio, la definición del número de dispositivos, su geometría y su velocidad puede realizarse: *a)* mediante cálculo numérico; y *b)* mediante una modelización física con representación de las fuerzas de inercia y de gravedad, ya que, a diferencia de los hornos tradicionales con convección natural y con grandes diferencias de temperatura a lo largo del horno, en la convección forzada no es necesaria la representación de la transmisión de calor por conducción más radiación, al no existir elevados gradientes de temperatura.

Para unas condiciones fijas del recipiente de fusión (geometría, número de dispositivos de impulsión, zona de introducción de las materias vitrificables y tasa de introducción de materias vitrificables), la influencia de un incremento de la temperatura sobre el número de Reynolds y sobre el caudal másico de fabricación puede ser expresada de la forma:

$$K_T \bullet \Delta T = K_{RE} \bullet \Delta Re = K_{CM} \bullet \Delta C_M = \text{Constante} \qquad (17)$$

siendo: K_T, una constante relativa a la temperatura; K_{RE}, una constante relativa al número de Reynolds; K_{CM}, una constante relativa al caudal másico; ΔT, el incremento de temperatura en °C; ΔRe, el incremento del número de Reynolds; y ΔC_M, el incremento del caudal másico de fabricación en toneladas por día. En el procedimiento de la presente invención, y partiendo de un recipiente de fusión como el del Ejemplo 1 (T = 1205 °C, Re = 4, y C_M = 700 t/día), las constantes relativas de la (expresión 17) toman los valores : K_T = 0,00242; K_{RE} = 0,0361; y K_{CM} = - 0,00115. Es decir, al pasar la temperatura de 1205 a 1215 °C, el número de Reynolds pasa desde 4 hasta 4,7 y el caudal másico de fabricación debe pasar desde 700 hasta 679 t/d.

El procedimiento de la presente invención permite realizar la fusión y disolución de las materias vitrificables en el recipiente de fusión con gran

flexibilidad de los parámetros ya señalados, como : *a)* la temperatura del vidrio; *b)* el número de Reynolds; *c)* la emisión de NO_X; *d)* el caudal másico; *e)* el número de dispositivos de impulsión; *f)* la superficie de introducción de las materias vitrificables; y *g)* la tasa de introducción de las materias vitrificables.

De acuerdo con la presente invención y según se ha descrito anteriormente, las materias vitrificables que han sido fundidas y disueltas en su totalidad en el recipiente de fusión, deben pasar por una etapa de eliminación de los gases procedentes de las reacciones de fusión, que se encuentran disueltos en el vidrio fundido o en forma de pequeñas burbujas; la eliminación de estos gases se realiza mediante la etapa de afinado, a una temperatura de afinado T_A más elevada que la temperatura final del recipiente de fusión T_F; esta etapa tiene lugar en el recipiente de afinado.

Tal como se expone en los esquemas de la FIGURA 10, la conexión hidráulica entre el recipiente de fusión y el recipiente de afinado puede realizarse de diversas formas, teniendo en cuenta siempre que es preciso evitar que se produzcan corrientes de convección de vidrio entre ambos recipientes. Según la configuración (64), el recipiente de fusión está en comunicación hidráulica con el recipiente de afinado por medio de un paso estrecho sin retorno, un vertedero (45); en este caso el vidrio fundido pasa al recipiente de afinado a la temperatura de fusión T_F. Según otra configuración (63), es preferible la utilización de un recipiente o zona de calentamiento (32) para elevar la temperatura del vidrio fundido desde la temperatura de fusión hasta la temperatura de afinado.

En el recipiente de calentamiento el vidrio fundido es calentado desde la temperatura de fusión y disolución hasta la temperatura de afinado; la zona de calentamiento tiene una superficie necesaria, S_C, para elevar la temperatura del vidrio que viene dada por la relación:

$$Q_{RC} \bullet S_C = C_M \bullet C_P \bullet (T_A - T_F) \qquad (18)$$

siendo: Q_{RC}, la energía de radiación en la zona de calentamiento; S_C, la superficie de la zona de calentamiento; C_M, el caudal másico de vidrio; C_P, el calor específico del vidrio; y $(T_A - T_F)$, la diferencia de temperaturas entre las zonas de afinado y de fusión.

Una vez obtenida la superficie de la zona de calentamiento, y con ella su longitud y su anchura, se determina la profundidad del vidrio en esta zona H_{VC}, para evitar que se produzca una convección natural apreciable e impedir la

existencia de un bucle de convección entre los recipientes de fusión y de afinado, que produciría una mezcla de vidrio no conveniente; este bucle de convección está cualitativamente definido por el número adimensional de Rayleigh, Ra:

$$Ra = \rho^2 \bullet g \bullet \beta \bullet (T_A - T_F) \bullet H_{VC}^2 \bullet L_C \bullet C_P/(\mu \bullet k) \qquad (19)$$

siendo: H_{VC}, la altura o profundidad del vidrio en el recipiente de calentamiento; y L_C, la longitud del recipiente de calentamiento.

La realización de la fusión y la disolución de las materias vitrificables en el recipiente de fusión a una temperatura inferior a la temperatura de reacción de los agentes utilizados para el afinado del vidrio, presenta una ventaja sobre la fusión tradicional. Por ejemplo, en el caso de utilizar sulfato sódico para el afinado de un vidrio silico-sodo-cálcico, la temperatura de inicio de la reacción se produce en torno a los 1200 °C, y su disociación más importante tiene lugar entre 1300 y 1350 °C; esto significa que, en el procedimiento de la presente invención, la reacción se produce una vez que ya se han disuelto todos los infundidos en el recipiente de fusión y los agentes de afinado actúan en la zona de calentamiento, que tiene un flujo de tipo pistón.

Una vez que los agentes de afinado han reaccionado y el vidrio fundido ha pasado al recipiente de afinado (33), se eliminan los gases disueltos y los gases que se encuentran en forma de pequeñas burbujas; en el recipiente de afinado puede controlarse la convección del vidrio al no existir grandes diferencias de temperatura en el sentido longitudinal.

Una vez decantadas las burbujas en el recipiente de afinado, el vidrio fundido pasa mediante un estrechamiento al recipiente de acondicionamiento (34), similar a los existentes en la fusión tradicional, con dos funciones principales: *a)* adecuar la viscosidad del vidrio fundido antes de su conformación en un artículo final, y *b)* producir una reabsorción de las pequeñas burbujas existentes al variar la solubilidad de los gases en el vidrio con el descenso de la temperatura.

Después del recipiente de acondicionamiento, el vidrio pasa a un canal de salida (35) que comunica con el dispositivo de conformación.

A diferencia de la fusión tradicional, en la que puede ser necesaria una etapa de homogeneización del vidrio fundido para disminuir las heterogeneidades resultantes de la fusión, el procedimiento de la presente invención no necesita esta etapa de homogenización, ya que el vidrio ha sido

fundido bajo la influencia del gradiente de velocidad generado en el recipiente de fusión.

A continuación, el vidrio fundido pasa a un dispositivo o sistema de conformación, no representado aquí, para transformar el vidrio fundido en un artículo final.

El procedimiento de la invención, que utiliza una fusión con convección forzada, sirve para la elaboración de diversos tipos de vidrios, como los silico-sodo-cálcicos, alumino-silicatos, boro-silicatos, y boro-alumino-silicatos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE UN PRIMER EJEMPLO DE LA INVENCIÓN.

Con referencia a las figuras citadas anteriormente, y en especial a la FIGURA 11, se describe a continuación un primer ejemplo de realización del procedimiento de fusión de vidrio a baja temperatura, que constituye el objeto de la presente invención.

Este primer ejemplo de la invención se corresponde con un procedimiento y con una instalación asociada para la elaboración de un vidrio silico-sodo-cálcico con un caudal másico de 700 toneladas/día destinado a una fabricación float, donde la conformación se produce mediante el estirado de una masa de vidrio que flota sobre un baño de estaño fundido en atmósfera protectora, para ser convertida en láminas de vidrio plano, siendo su destino preferente las industrias de la construcción y del automóvil.

La relación (temperatura, viscosidad) está determinada por los siguientes valores: (Tv = 1600 °C, μ = 40 poises); (Tv = 1500 °C, μ = 75 poises); (Tv = 1400 °C, μ = 150 poises); (Tv = 1300 °C, μ = 350 poises); (Tv = 1200 °C, μ = 950 poises); (Tv = 1100 °C, μ = 3300 poises); siendo, Tv, la temperatura del vidrio; y, μ, la viscosidad dinámica del vidrio.

El procedimiento comienza con la introducción de las materias vitrificables en la zona de fusión mediante cuatro máquinas de introducción (39); el recipiente de fusión tiene una longitud de 24 m, una anchura de 8 m y una profundidad media del vidrio de 0,8 m.

En los dos laterales del recipiente de fusión están dispuestos seis recintos de impulsión de vidrio (42), cada uno de ellos con una superficie de 2,1 m^2, siendo la superficie total de este recipiente de fusión 205 m^2, y la tasa de fusión

3,4 toneladas por día y metro cuadrado. Los ángulos de entrada θ_E (56) y de salida θ_S (57), FIGURA 4, de las paredes de los recintos de impulsión respecto a un eje transversal del recipiente de fusión son de 21 grados.

Para una densidad del vidrio de 2,35 t/m^3, la masa total de vidrio en la zona de fusión es de 385 toneladas, con un tiempo medio de estancia en esta zona de 13,2 horas.

La zona (43) de introducción de las materias vitrificables se encuentra en los 12 primeros metros del recipiente de fusión, con una distribución decreciente (183) de: 9,5 - 8,0 - 6,6 - y, 5,1 toneladas por día y metro cuadrado.

La temperatura del vidrio en el recipiente de fusión (186) está comprendida entre 1181 °C al inicio, y 1218 °C al final del recipiente de fusión, siendo la temperatura media del vidrio de todo el recipiente de fusión (31) de 1205 °C; la temperatura media en la zona (43) de introducción de materias vitrificables es de 1194 °C; estas temperaturas son muy inferiores a los 1520 °C de la temperatura de la zona caliente de un horno "float" convencional con el estado actual de la técnica para el mismo vidrio silico-sodo-cálcico. Para ello, la energía radiada al vidrio (184) por las llamas de combustión y por la bóveda en los 12 metros de la zona de introducción de la composición está comprendida entre 182 y 168 kw/m^2. La energía útil total suministrada es de 19530 kw, correspondiendo 1480 Kw a las pérdidas térmicas y 18050 Kw a la fusión de las 700 t/día de vidrio. La energía se suministra a través de quemadores situados en las paredes laterales del horno, y es transmitida al vidrio desde las llamas y desde la bóveda del recipiente de fusión; para una emisividad media del vidrio fundido $\varepsilon = 0,6$ la temperatura máxima de la bóveda de fusión (185) es de 1333 °C. La temperatura media del vidrio en la zona (43) de introducción de las materias vitrificables es de 1194 °C, que es la media de los valores: 1181, 1188, 1198, y 1208 °C.

En cada recinto de impulsión se encuentra un dispositivo de impulsión de vidrio, que está formado por dos brazos; cada brazo está formado por dos barras cilíndricas de impulsión, separadas entre sí 0,25 m; las barras de impulsión están hechas de una aleación metálica y están refrigeradas interiormente con agua y tienen una sección circular de 100 milímetros de diámetro exterior; cada brazo está desplazado 180° respecto al otro brazo con el que forma el dispositivo de impulsión de vidrio, FIGURA 4.

El radio medio de giro de la barra de impulsión es de 0,3 metros; los seis dispositivos de impulsión giran con velocidades diferentes y decrecientes de: 55, 52, 45, 41, 39, y 38 revoluciones por minuto. Con estos valores, se alcanza un número de Reynolds igual a 4 en cada uno de los seis dispositivos de impulsión de vidrio. Estos valores del número de Reynolds de las barras/dispositivos de impulsión garantizan la existencia de una capa límite de vidrio frío alrededor de las partes de las barras de impulsión sumergidas en el vidrio fundido; esta citada capa límite protege a los dispositivos de impulsión de la corrosión por el vidrio fundido.

La distribución longitudinal de la temperatura en la zona de fusión depende principalmente de la tasa de introducción de materias vitrificables y de la energía radiante procedente de la bóveda; la convección forzada contribuye con su efecto a distribuir la energía y a disminuir los gradientes de temperatura en el recipiente de fusión.

El volumen de la convección forzada que produce y desplaza cada dispositivo de impulsión en el recipiente de fusión en el sentido longitudinal y en la dirección atrás-adelante, según el sentido (56) en la FIGURA 4, es 14,1 veces mayor que el correspondiente al caudal másico de 700 toneladas/día de vidrio elaborado.

En su movimiento, cada dispositivo de impulsión de vidrio genera en su zona de actuación del recipiente de fusión un gradiente de velocidad medio (188) de entre 0,26 s^{-1} para el primer dispositivo impulsor y 0,19 s^{-1} para el sexto y último dispositivo impulsor; con estos valores y las temperaturas ya citadas para cada zona, los infundidos de sílice de las materias vitrificables se disuelven en un tiempo igual a 2,3 horas para la zona del primer dispositivo impulsor y 2,1 horas para la zona del sexto dispositivo impulsor. Las materias vitrificables que tardan más en disolverse son aquellas introducidas en la última posición, es decir, entre los 9 y los 12 metros desde el principio del recipiente de fusión; la disolución total, curva (187), tiene lugar a los 20,9 metros, es decir, 3,1 metros antes de llegar a los 24 metros de longitud total que tiene el recipiente de fusión.

El tiempo medio de estancia en los 12 últimos metros del recipiente de fusión, que consta de cuatro tramos independientes de tres metros cada uno, en los que ya no hay introducción de materias vitrificables, es de 6,19 horas; por otra parte, para el gradiente medio de velocidad del vidrio y para la temperatura en los 4 últimos tramos citados, el tiempo de disolución de las materias

vitrificables es de 2,44 horas, es decir, el tiempo medio de estancia es 2,5 veces mayor que el tiempo de disolución.

La zona de calentamiento tiene unas dimensiones de 6 metros de largo, 8 metros de anchura y una profundidad de vidrio de 0,2 metros al inicio y 0,3 metros al final; en esta zona el vidrio pasa desde 1216 °C hasta 1520 °C, con un aporte de energía de 3260 kw y una transmisión media de energía de las llamas y de la bóveda al vidrio de 68 kw/m^2.

La eliminación de burbujas se realiza en una zona de afinado que tiene unas dimensiones de 14 metros de largo, 8 metros de anchura y 0,8 metros de profundidad, con una temperatura de 1520 °C y un tiempo medio de estancia del vidrio de 7,2 horas.

Desde la zona de afinado, el vidrio fundido pasa a través de un estrechamiento que tiene unas dimensiones de 3 metros de largo, 4 metros de anchura y 0,4 metros de profundidad, este estrechamiento evita la convección natural con la siguiente etapa de acondicionamiento.

La zona de acondicionamiento tiene unas dimensiones de 10 metros de largo, 7 metros de anchura y 0,5 metros de profundidad, pasando el vidrio desde la temperatura de afinado hasta una temperatura próxima a 1180 °C, con una tasa de enfriamiento del orden de 40 kw/m^2 y un tiempo de estancia de 2,8 horas.

Desde la zona de acondicionamiento el vidrio es dirigido, mediante un canal de salida de 3 metros de anchura y 0,3 metros de profundidad, hacia un equipo de conformación por flotado sobre un baño de estaño fundido, no representado en las figuras, para ser convertido en una lámina plana.

La temperatura media de las bóvedas de los distintos recipientes es de 1278 °C en la zona de fusión, 1432 °C en la zona de calentamiento y 1530 °C en la zona de afinado.

El tiempo medio de estancia del vidrio en toda la instalación es de 24,4 horas, repartidas de la manera siguiente: 13,2 horas en el recipiente de fusión; 0,8 horas en la zona de calentamiento; 7,2 horas en el recipiente de afinado; y 3,2 horas en la zona de acondicionamiento.

La temperatura máxima del vidrio en el recipiente de fusión es de 1218 °C, que son 302 °C menos que la temperatura máxima del vidrio en un horno según el estado actual de la técnica. De acuerdo con las (expresiones 14 y 15), a una disminución de la temperatura del vidrio de 302 °C le suceden las

correspondientes disminuciones de las temperaturas de la bóveda y de las llamas de combustión, con una notable reducción en la formación y emisión de gases NO_X con respecto a la fusión según el estado de la técnica actual. Esta reducción en la formación de NO_X de origen térmico es independiente del tipo de combustible utilizado y de si se utiliza o no la oxi-combustión.

En la Tabla1, se exponen los valores de la formación de gases NO_X en el recipiente de fusión (31), particularmente en la zona (43) de introducción de materias vitrificables, que es la zona de mayor consumo de energía, cuando se utiliza GAS como combustible, para la fusión tradicional según el actual estado de la técnica, y para el presente Ejemplo 1 de la invención.

Tabla 1: *Formación de NO_X. Combustible GAS*

Formación de NO_X Combustible GAS		Fusión tradicional	Invención Ejemplo 1	Invención Ejemplo 2
Temperatura de bóveda, °C		1607	1354	1308
Flujo neto a vidrio, kw/m^2		160	176	148
Temperatura de vidrio, °C		1520	1194	1164
Temperatura de llama, °C		1862	1731	1660
Temperatura de llama, °K	T_{LL}	2135	2004	1933
Concentración de NO, ppm	C_{NO}	178	19,4	5,16
NO_X (F. Tradicional/F. Invención)			9,1	34,4

$C_{NO} = 5 \bullet 10^{17} \bullet [EXP\ (-72300/T_{LL})] \bullet yN_2 \bullet yO_2^{0,5} \bullet t.$

De la expresión 14, [0088], siendo: $yN_2 = 0,79$; $yO_2 = 0,21$; $t = 0,5$ segundos.

En la Tabla 2, se exponen los valores de la formación de gases NO_X en el recipiente de fusión (31), particularmente en la zona (43) de introducción de materias vitrificables, que es la zona de mayor consumo de energía, cuando se utiliza FUEL como combustible; para la fusión tradicional según el actual estado de la técnica, y para los Ejemplos 1 y 2 de la presente invención.

Con respecto a la fusión tradicional del actual estado de la técnica, en este Ejemplo 1 del procedimiento de la invención, se generan 9 veces menos de gases NO_X que en la fusión tradicional cuando se utiliza gas natural/aire, y 70 veces menos de gases NO_X que en la fusión tradicional cuando se utiliza fuel/aire.

Tabla 2: *Formación de NO_X . Combustible FUEL*

Formación de NO_X. Combustible FUEL		Fusión tradicional	Invención Ejemplo 1	Invención Ejemplo 2
Temperatura de bóveda, °C		1620	1376	1328
Flujo neto a vidrio, kw/m^2		160	177	149
Temperatura de vidrio, °C		1520	1194	1164
Temperatura de llama, °C		1690	1487	1432
Temperatura de llama, °K	T_{LL}	1963	1760	1705
Concentración de NO, ppm	C_{NO}	9,14	0,131	0,035
NO_X (F. Tradicional/F. Invención)			70	263

$C_{NO} = 5 \bullet 10^{17} \bullet [EXP\ (-72300/T_{LL})] \bullet yN_2 \bullet yO_2^{0,5} \bullet t.$

De la expresión 14, [0088], siendo: $yN_2 = 0,79$; $yO_2 = 0,21$; $t = 0,5$ segundos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE UN SEGUNDO EJEMPLO DE LA INVENCIÓN.

Con referencia a las figuras citadas anteriormente, y en especial a la FIGURA 12, se describe a continuación un segundo ejemplo de realización del procedimiento de fusión de vidrio a baja temperatura, que constituye el objeto de la invención. Este ejemplo se refiere a un procedimiento y a una instalación para la elaboración de un vidrio silico-sodo-cálcico con un caudal másico de 1100 toneladas por día destinado a una fabricación float. La viscosidad del vidrio es similar a la del Ejemplo 1 citado anteriormente.

El procedimiento comienza con la introducción de las materias vitrificables en la zona de fusión mediante cinco máquinas de introducción (39); el recipiente de fusión tiene una longitud de 30 m, una anchura de 10 m, y una profundidad media del vidrio de 0,8 m.

En los dos laterales del recipiente de fusión están dispuestos siete recintos de impulsión de vidrio (42) en las posiciones mostradas en la FIGURA 12, cada uno de ellos con una superficie de 2,1 m^2, siendo la superficie total de este recipiente de fusión 315 m^2, y la tasa de fusión 3,5 toneladas por día y metro cuadrado. Los ángulos de entrada θ_E (56) y de salida θ_S (57), FIGURA 4, de las paredes de los recintos de impulsión respecto a un eje transversal del recipiente de fusión son de 21 grados.

Para una densidad del vidrio de 2,35 t/m^3, la masa total de vidrio en la zona de fusión es de 592 toneladas, con un tiempo medio de estancia en esta zona de 12,9 horas.

La zona (43) de introducción de las materias vitrificables se encuentra en los 15 primeros metros del recipiente de fusión, con una distribución constante (283) de 7,3 toneladas por día y metro cuadrado.

La temperatura del vidrio en el recipiente de fusión (286) está comprendida entre 1149 °C al inicio, y 1252 °C al final del recipiente de fusión, siendo la temperatura media del vidrio de todo el recipiente de fusión (31) de 1205 °C; la temperatura media en la zona (43) de introducción de materias vitrificables es de 1164 °C; estas temperaturas son muy inferiores a los 1520 °C de la temperatura de la zona caliente de un horno "float" convencional. Para ello, la energía radiada al vidrio (284) por las llamas de combustión y por la bóveda en los 15 metros de la zona de introducción de la composición está comprendida entre 153 y 146 kw/m^2. La energía útil total suministrada es de 30250 kw, correspondiendo 1890 kw a las pérdidas térmicas y 28360 kw a la fusión de las 1100 t/día de vidrio. La energía se suministra a través de quemadores situados en las paredes laterales del horno, y es transmitida al vidrio desde las llamas y desde la bóveda del recipiente de fusión; para una emisividad media del vidrio fundido $\varepsilon = 0,6$ la temperatura máxima de la bóveda de fusión (285) es de 1317 °C. La temperatura media del vidrio en la zona (43) de introducción de las materias vitrificables es de 1164 °C, que es la media de los valores: 1149, 1152, 1159, 1171, y 1191 °C.

En cada recinto de impulsión se encuentra un dispositivo de impulsión de vidrio, que está formado por dos brazos; cada brazo está formado por dos barras cilíndricas de impulsión, separadas entre sí 0,25 m; las barras de impulsión están hechas de una aleación metálica y están refrigeradas interiormente con agua y tienen una sección circular de 100 milímetros de diámetro exterior; cada brazo está desplazado 180° respecto al otro brazo con el que forma el dispositivo de impulsión de vidrio, FIGURA 4.

El radio medio de giro de la barra de impulsión es de 0,3 metros; los siete dispositivos de impulsión giran con velocidades diferentes y decrecientes de: 80, 77, 71, 61, 49, 34, y 26 revoluciones por minuto. Con estos valores, se alcanza un número de Reynolds igual a 4 en cada uno de los siete dispositivos de impulsión de vidrio.

La distribución longitudinal de la temperatura en la zona de fusión depende principalmente de la tasa de introducción de materias vitrificables y de la energía radiante procedente de la bóveda; la convección forzada contribuye con su efecto a distribuir la energía y a disminuir los gradientes de temperatura en el recipiente de fusión.

El volumen de la convección forzada que produce y desplaza cada dispositivo de impulsión en el recipiente de fusión en el sentido longitudinal y en la dirección atrás-adelante, según el sentido (56) en la FIGURA 4, es 11,4 veces mayor que el correspondiente a las 1100 toneladas/día de vidrio elaborado.

La corriente de convección natural en los últimos 15 metros, en los que ya no hay incorporación de materias vitrificables, es pequeña en el sentido longitudinal, ya que solamente hay una diferencia de temperatura de 28 °C en estos últimos 15 metros.

En su movimiento, cada dispositivo de impulsión de vidrio genera en su zona de actuación del recipiente de fusión un gradiente de velocidad medio (288) de entre 0,30 s^{-1} para el primer dispositivo impulsor y 0,11 s^{-1} para el séptimo y último dispositivo impulsor; con estos valores y las temperaturas ya citadas para cada zona, los infundidos de sílice de las materias vitrificables se disuelven en un tiempo igual a 2,8 horas para la zona del primer dispositivo impulsor y 2,0 horas para la zona del séptimo dispositivo impulsor. Las materias vitrificables que tardan más en disolverse son aquellas introducidas en la última, es decir, entre los 12 y 15 metros desde el principio del recipiente de fusión; la disolución total curva (287), tiene lugar a los 26 metros, antes de llegar a los 30 metros de longitud total que tiene el recipiente de fusión.

El tiempo medio de estancia en los 15 últimos metros del recipiente de fusión, que consta de cinco tramos independientes de tres metros cada uno, en los que ya no hay introducción de materias vitrificables, es de 6,15 horas; por otra parte, para el gradiente medio de velocidad del vidrio y para la temperatura en los últimos 5 tramos citados, el tiempo de disolución de las materias vitrificables es de 2,31 horas, es decir, el tiempo medio de estancia es 2,7 veces mayor que el tiempo de disolución.

La zona de calentamiento tiene unas dimensiones de 6 metros de largo, 10 metros de anchura y una profundidad de vidrio de 0,2 metros al inicio y 0,3 metros al final; en esta zona el vidrio pasa desde 1252 °C hasta 1520 °C, con un

aporte de energía de 4200 kw. y una transmisión media de energía de las llamas y de la bóveda al vidrio de 70 kw/m^2.

La zona de afinado tiene unas dimensiones de 20 metros de largo, 8 metros de anchura y 0,8 metros de profundidad, con una temperatura de 1520 °C y un tiempo medio de estancia del vidrio de 6,6 horas.

La zona de acondicionamiento tiene unas dimensiones de 14 metros de largo, 8 metros de anchura y 0,5 metros de profundidad, pasando el vidrio desde la temperatura de afinado hasta una temperatura próxima a 1180 °C.

Desde la zona de acondicionamiento el vidrio es dirigido, mediante un canal de salida de 3 metros de anchura y 0,3 metros de profundidad, hacia un equipo de conformación por flotado sobre un baño de estaño fundido, no representado en las figuras, para ser convertido en una lámina plana.

La temperatura media de las bóvedas de los distintos recipientes es de 1289 °C en la zona de fusión, 1446 °C en la zona de calentamiento y 1530 °C en la zona de afinado.

El tiempo medio de estancia del vidrio en toda la instalación es de 23,2 horas, repartidas de la manera siguiente: 12,9 horas en el recipiente de fusión; 0,6 horas en la zona de calentamiento; 6,6 horas en el recipiente de afinado; y 3,1 horas en la zona de acondicionamiento.

La temperatura máxima del vidrio en el recipiente de fusión es de 1252 ° C, que son 270 °C menos que la temperatura máxima del vidrio en un horno según el estado actual de la técnica. De igual forma que en el Ejemplo 1, y de acuerdo con las (expresiones 14 y 15), a una disminución de las temperaturas del vidrio de 270 °C, le suceden las correspondientes disminuciones de las temperaturas de la bóveda y de las llamas de combustión, con una notable reducción en la formación y emisión de gases NO_X con respecto a la fusión con el estado de la técnica actual. Esta reducción en la formación de NO_X de origen térmico, es independiente del tipo de combustible utilizado y de si se utiliza o no la oxi-combustión.

En la Tabla 1, se exponen los valores de la formación de gases NO_X en el recipiente de fusión (31), particularmente en la zona (43) de introducción de materias vitrificables, cuando se utiliza GAS como combustible, para la fusión tradicional según el actual estado de la técnica, y para el presente Ejemplo 2 de la invención; y en la Tabla 2, cuando se utiliza FUEL como combustible. Con respecto a la fusión tradicional del actual estado de la técnica, en este Ejemplo 2

del procedimiento de la invención, se generan 34 veces menos de gases NO_X que en la fusión tradicional cuando se utiliza gas natural/aire, y 263 veces menos de gases NO_X, que en la fusión tradicional cuando se utiliza fuel/aire. La diferencia con el Ejemplo 1 radica en la menor tasa de introducción de las materias vitrificables y en la menor temperatura del vidrio en el inicio del recipiente de fusión; estos hechos implican menores temperaturas en la bóveda y en las llamas de combustión, y por ello menor emisión de gases NO_X.

En los apartados anteriores se ha descrito un procedimiento de elaboración de vidrio con fusión a baja temperatura. Estará presente para los expertos en la materia el hecho de que podrán realizarse otras incorporaciones, las cuales estarán consideradas dentro del ámbito determinado por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de elaboración de vidrio con fusión a baja temperatura caracterizado porque comprende:

(a) la fusión y la disolución a baja temperatura de materias vitrificables en un recipiente de fusión con una tasa de fusión de C_M toneladas al día por metro cuadrado de superficie del recipiente de fusión, y con una emisión de gases NO_X, definida por $E(NO_X)$ kilogramos de NO_X por tonelada de vidrio;

(b) la generación en el citado recipiente de fusión de una convección forzada del vidrio fundido generada por unos dispositivos de impulsión de vidrio, de diámetro característico D, situados en el interior del recipiente de fusión y cuyo movimiento transmite una velocidad tangencial U al vidrio fundido, teniendo el citado vidrio fundido una densidad ρ, y una viscosidad dinámica μ, de forma que el funcionamiento de los citados dispositivos de impulsión determina el número adimensional de Reynolds, $Re = (\rho \bullet U \bullet D / \mu)$;

(c) el calentamiento, afinado y acondicionamiento térmico del vidrio fundido para obtener un vidrio fundido con la viscosidad adecuada para su conformación, y con una homogeneidad de la masa de vidrio determinada por la variación del índice de refracción Δn entre sus estratos;

(d) el conformado del vidrio para obtener un artículo final de vidrio;

en donde:

$C_M \geq 2$ toneladas al día por metro cuadrado de superficie del recipiente de fusión,

$Re = (\rho \bullet U \bullet D / \mu) \leq 46$, expresados ρ en kg/metro cúbico, U en metros/segundo, D en metros, y μ en kg/(metro • segundo),

$E(NO_X) \leq 1$ kilogramo de NO_X por tonelada de vidrio producido, y

$\Delta n \leq 1 \bullet 10^{-5}$.

2. Un procedimiento de elaboración de vidrio con fusión a baja temperatura según la reivindicación 1, caracterizado porque algunos de los dispositivos de impulsión de vidrio están situados dentro de unos recintos de impulsión de vidrio en comunicación hidráulica con el recipiente de fusión.

3. Un procedimiento de elaboración de vidrio con fusión a baja temperatura según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la tasa de fusión de materias vitrificables, C_M, es mayor de 3 toneladas al día por metro cuadrado de superficie del recipiente de fusión.

4. Un procedimiento de elaboración de vidrio con fusión a baja temperatura según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los dispositivos de impulsión de vidrio determinan un número adimensional de Reynolds:

$Re = (\rho \bullet U \bullet D / \mu) \leq 24$.

5. Un procedimiento de elaboración de vidrio con fusión a baja temperatura de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque disminuye la formación de NO_X térmico durante la fusión de las materias vitrificables permitiendo, para una combustión aire-gas, cumplir la relación:

$E(NO_X) \leq 0,5$ kilogramos de NO_X por tonelada de vidrio producido.

6. Un dispositivo de impulsión de vidrio, utilizable en un procedimiento de elaboración de vidrio con fusión a baja temperatura según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque tiene la forma de hélice axial y comprende un eje de rotación y varios álabes o palas constituidas por los materiales: hierro, carbono, cromo, níquel, cobalto, óxido de cromo, volframio, molibdeno, platino, o cualquier otro metal o combinación entre ellos.

7. Un dispositivo de impulsión de vidrio según la reivindicación 6, caracterizado por estar refrigerado en su interior por un fluido refrigerante, preferentemente agua.

8. Un dispositivo de impulsión de vidrio según las reivindicaciones 6 y 7, cuyo diámetro característico D_E, velocidad tangencial U que genera en el vidrio fundido, densidad ρ del vidrio fundido, y viscosidad dinámica μ del vidrio fundido cumplen la expresión:

$(\rho \bullet U \bullet D_E / \mu) \leq 46$.

9. Un dispositivo de impulsión de vidrio, utilizable en un procedimiento de elaboración de vidrio con fusión a baja temperatura, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque comprende un eje de rotación y al menos un brazo de impulsión destinado a soportar y unir mecánicamente el citado eje de rotación con al menos una barra de impulsión parcialmente sumergida en el vidrio fundido y constituida por los materiales: hierro, carbono, cromo, níquel, cobalto, óxido de cromo, volframio, molibdeno, platino, o cualquier otro metal o combinación entre ellos.

10. Un dispositivo de impulsión de vidrio según la reivindicación 9, caracterizado porque la sección transversal de cada barra de impulsión puede tener diversas formas: circular, elíptica, poligonal, o una combinación de ellas.

11. Un dispositivo de impulsión de vidrio según las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado por estar enfriado en su interior por un fluido refrigerante, preferentemente agua.

12. Un dispositivo de impulsión de vidrio según las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque las barras de impulsión son cilíndricas y están constituidas por acero.

13. Un dispositivo de impulsión de vidrio según las reivindicaciones 9 a 12, cuyo diámetro característico D_H, velocidad tangencial U que genera al vidrio fundido, densidad ρ del vidrio fundido, y viscosidad dinámica μ del vidrio fundido cumplen la expresión:

$(\rho \bullet U \bullet D_H / \mu) \leq 46$.

14. Una instalación para realizar el procedimiento de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque comprende:

(a) un recipiente de fusión para la fusión y la disolución a baja temperatura de materias vitrificables con una convección forzada del vidrio fundido generada por unos dispositivos de impulsión de vidrio de acuerdo con las reivindicaciones 6 a 13;

(b) al menos un recipiente de calentamiento y/o un recipiente de afinado y/o un recipiente de acondicionamiento, para obtener un vidrio fundido, afinado y con la temperatura/viscosidad adecuada para su conformación; y

(c) un sistema de conformación para obtener un artículo final de vidrio.

15. Un artículo de vidrio caracterizado porque se ha fabricado por el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 y 2, y utilizando la instalación descrita en la reivindicación 14.

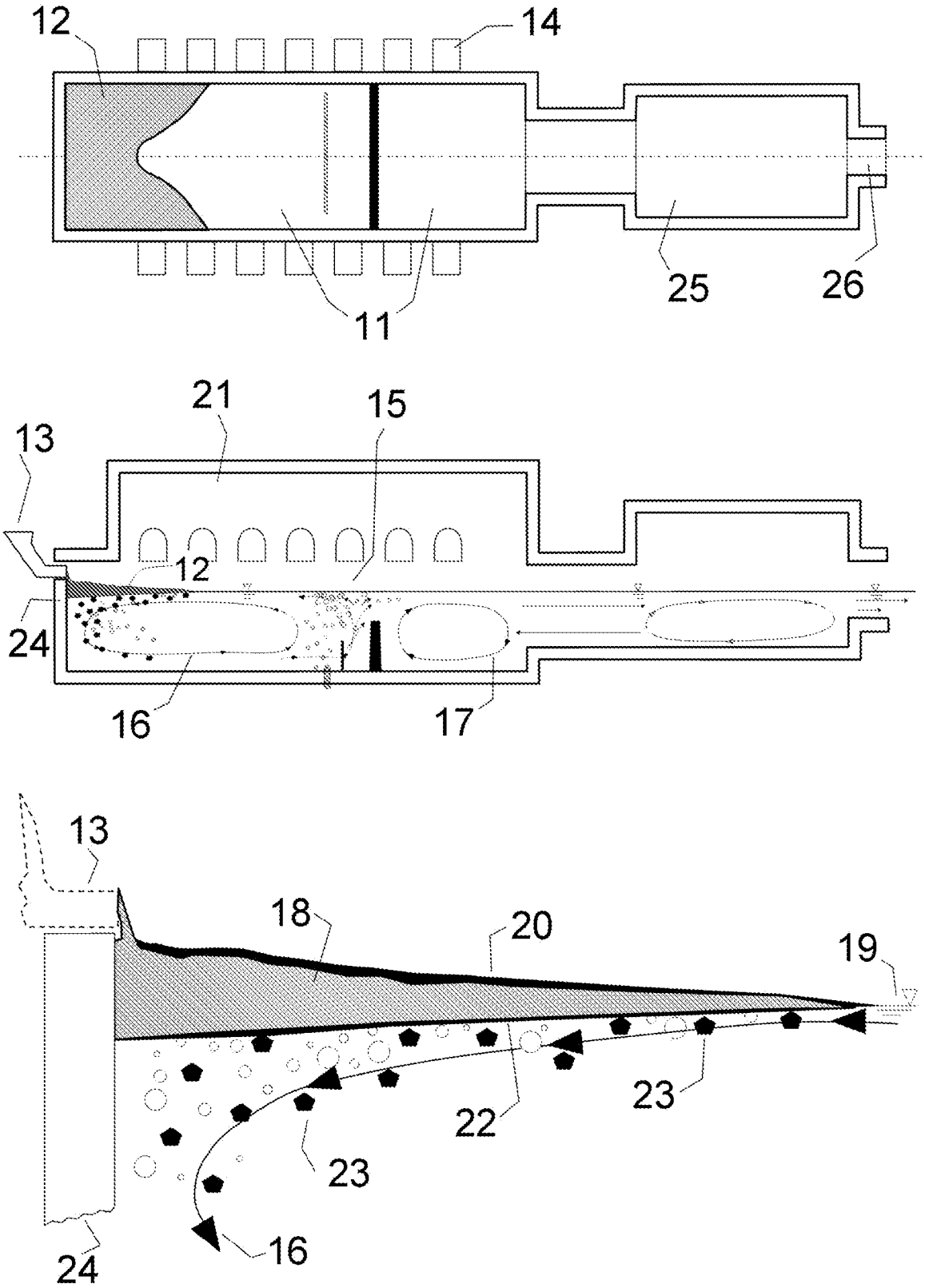


Figura 1. Estado actual de la Técnica

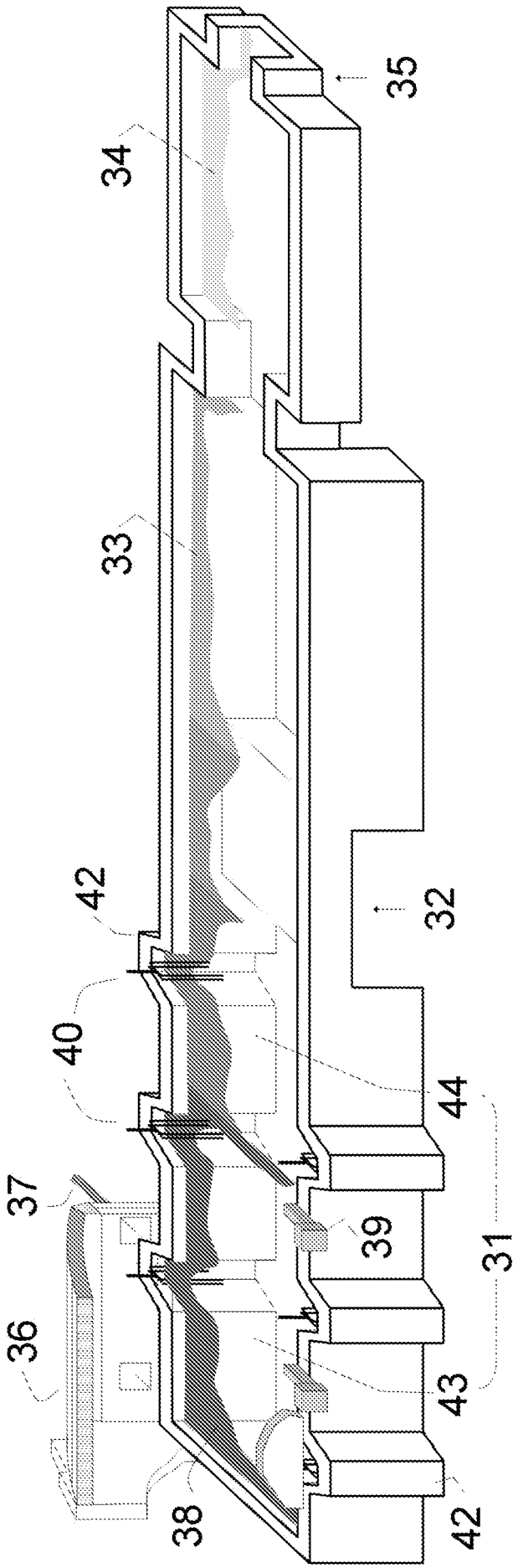


Figura 2

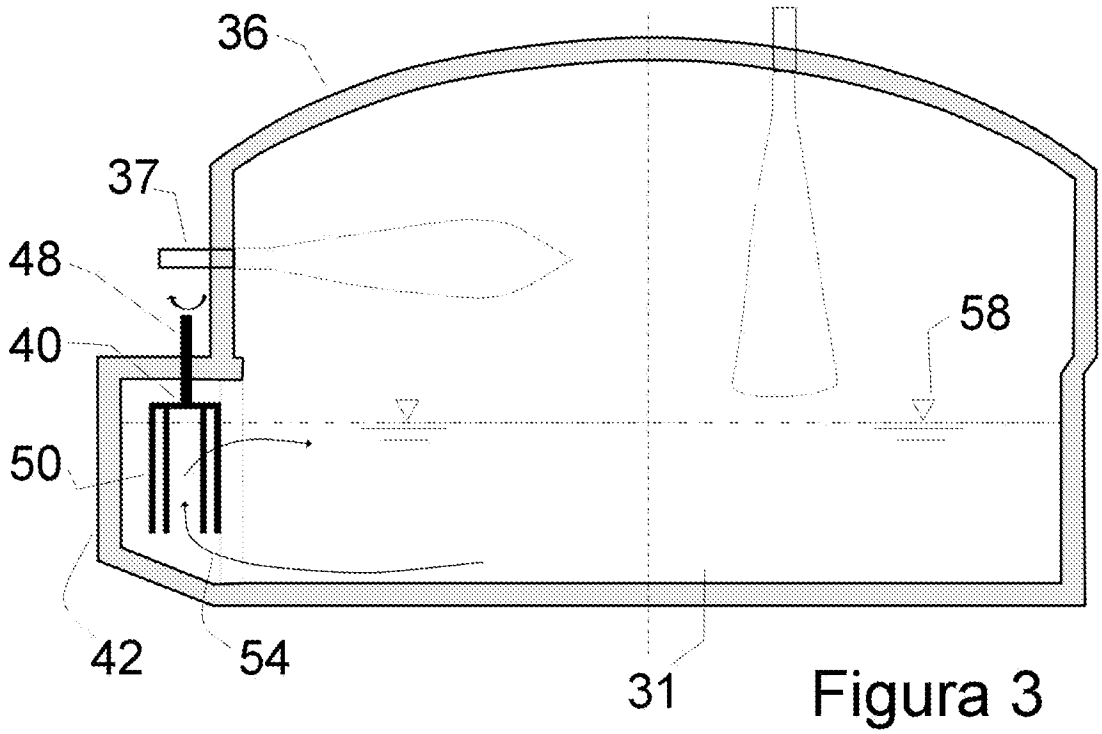


Figura 3

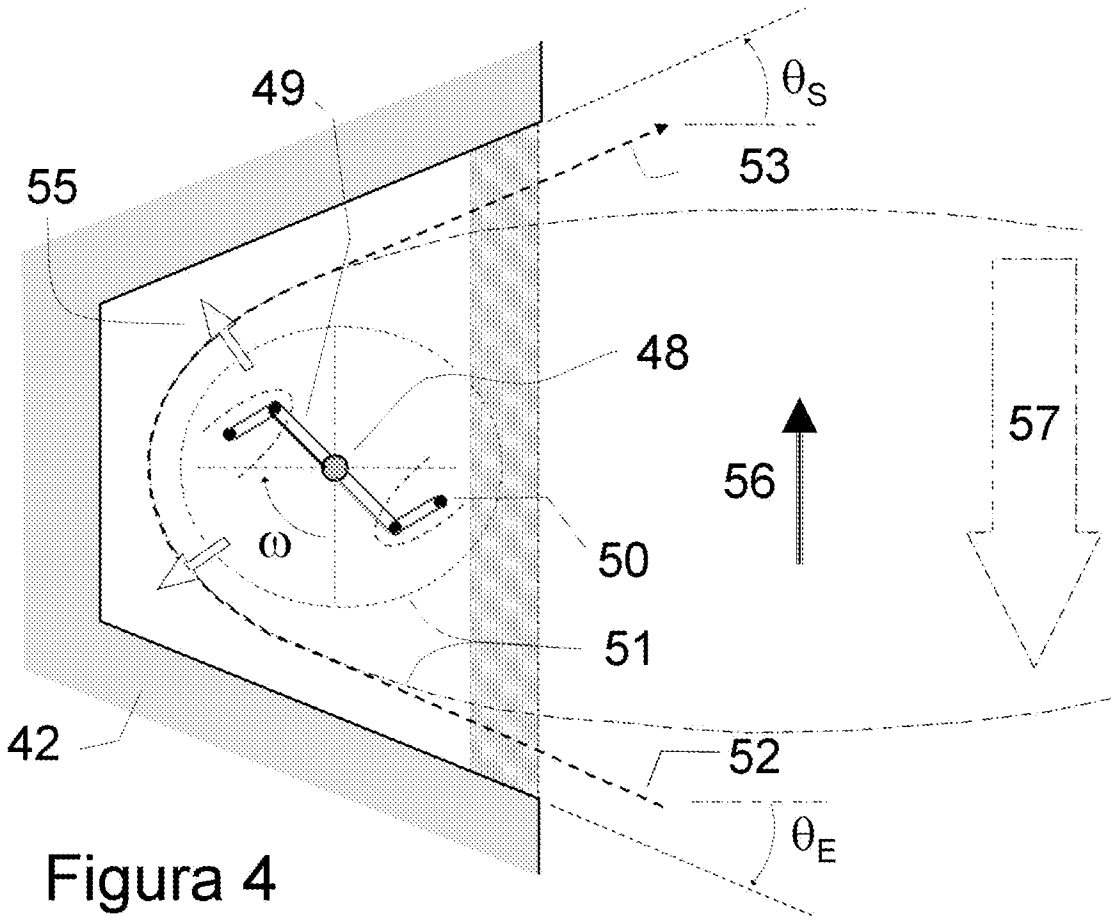
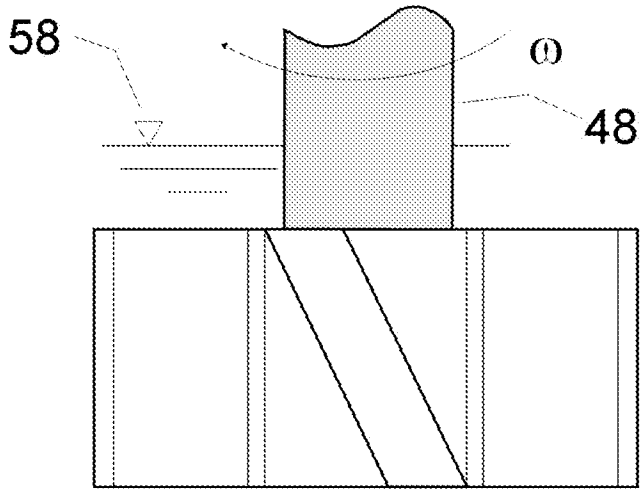
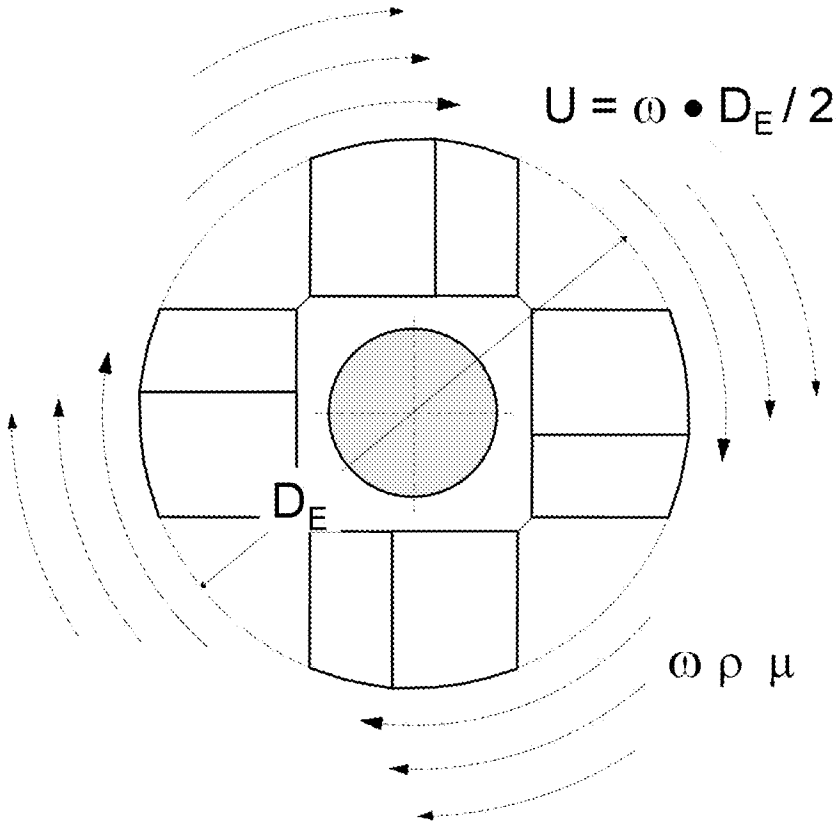


Figura 4





Nº Reynolds = $\rho \bullet U \bullet D_E / \mu < 46$

Figura 5

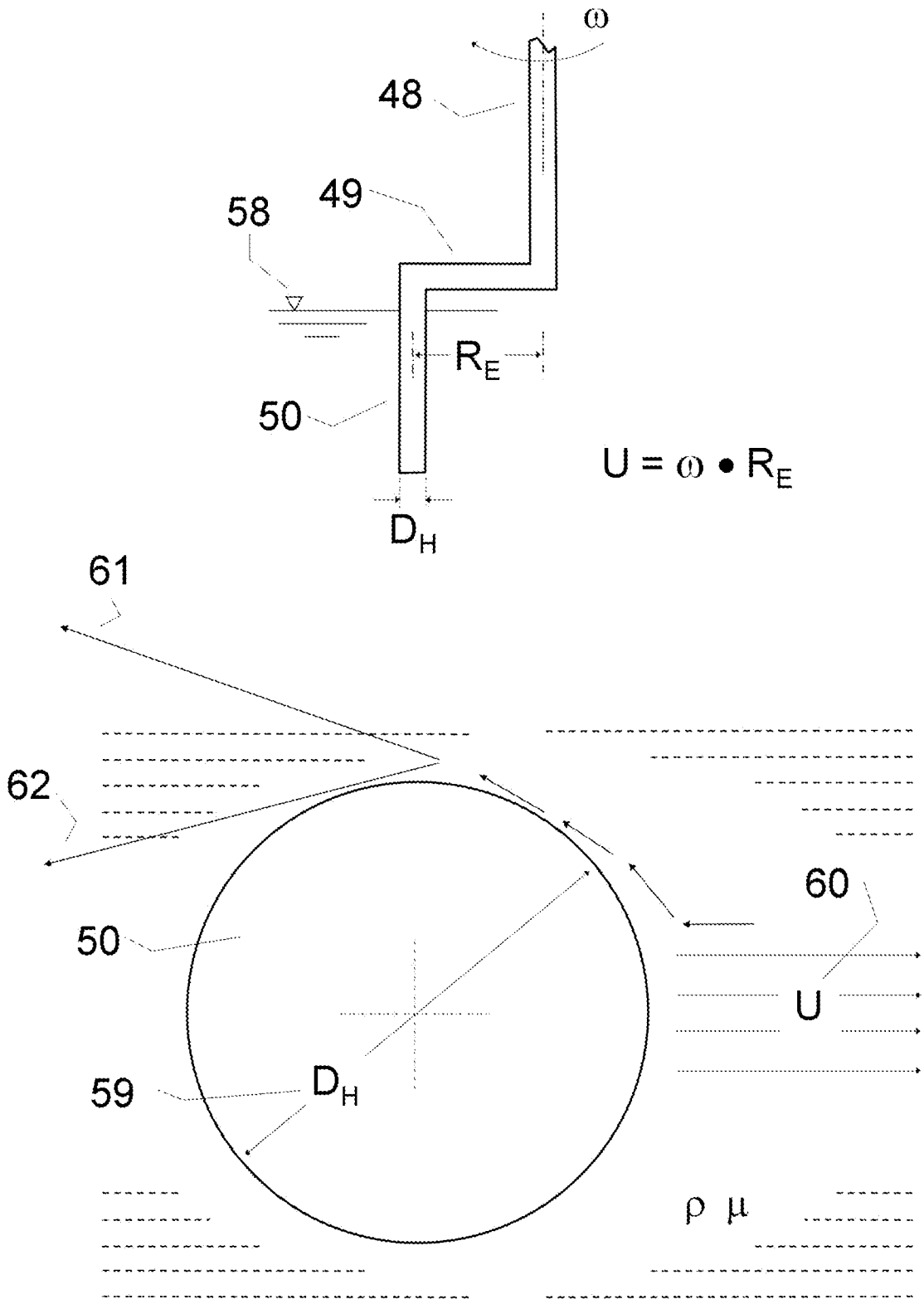

ω
48
49
58
R_E
50
D_H
$U = \omega \bullet R_E$
61
62
60
50
U
59
D_H
ρ μ
Nº Reynolds = $\rho \bullet U \bullet D_H / \mu < 46$

Figura 6

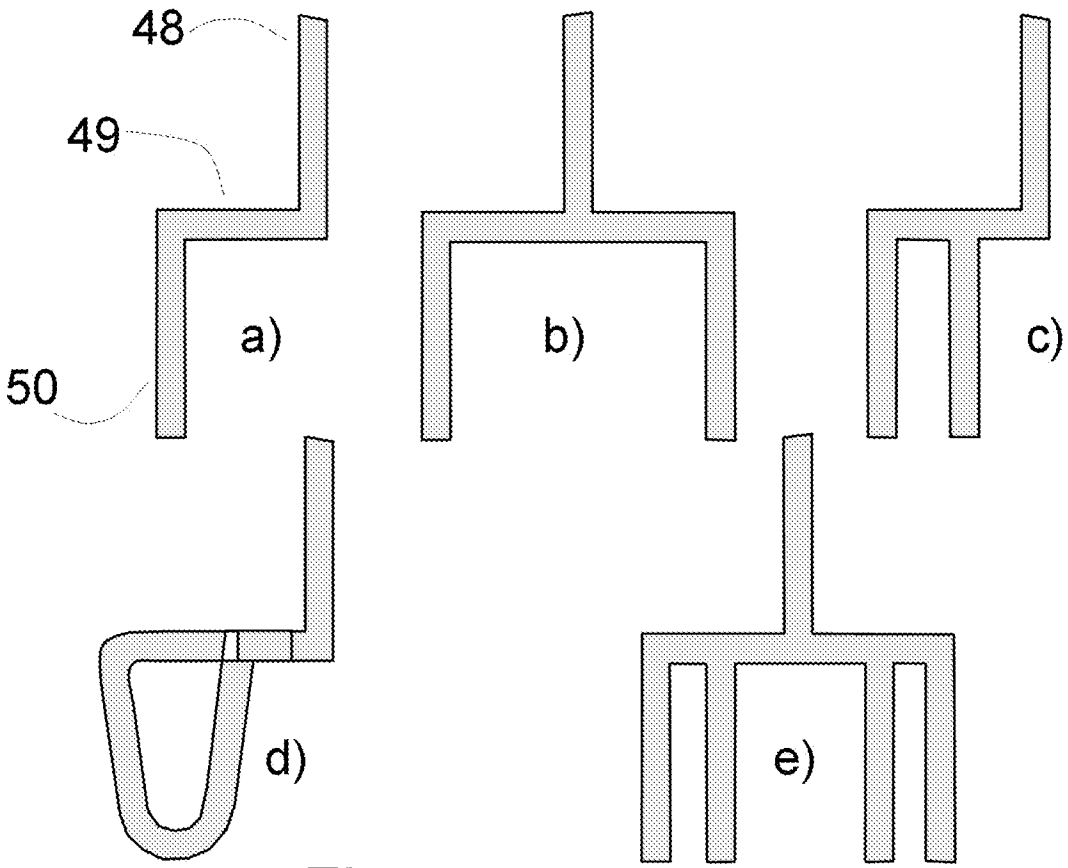


Figura 7

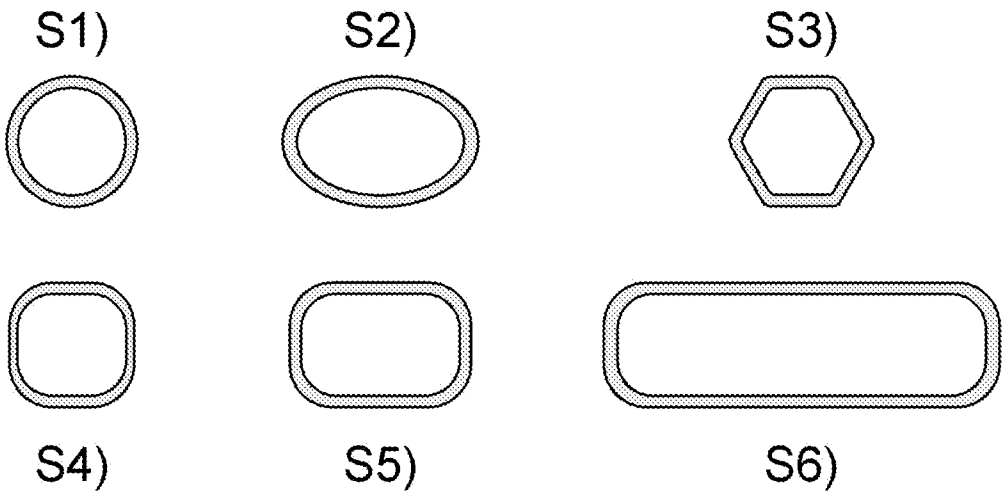


Figura 8

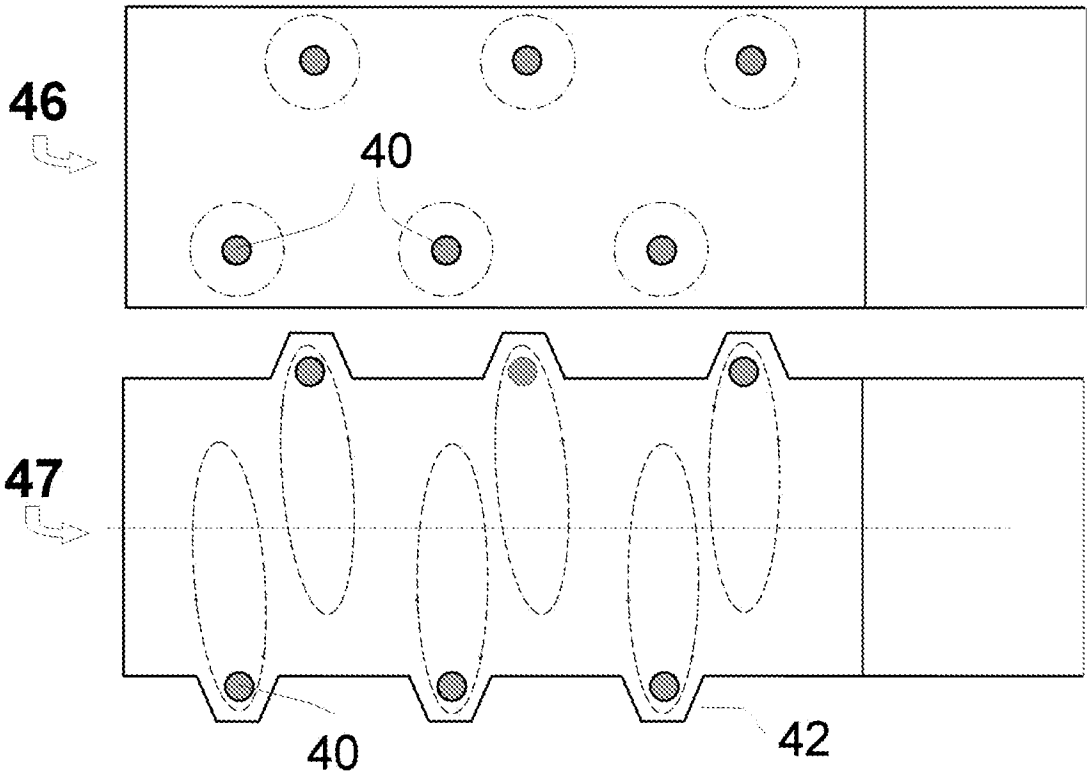


Figura 9

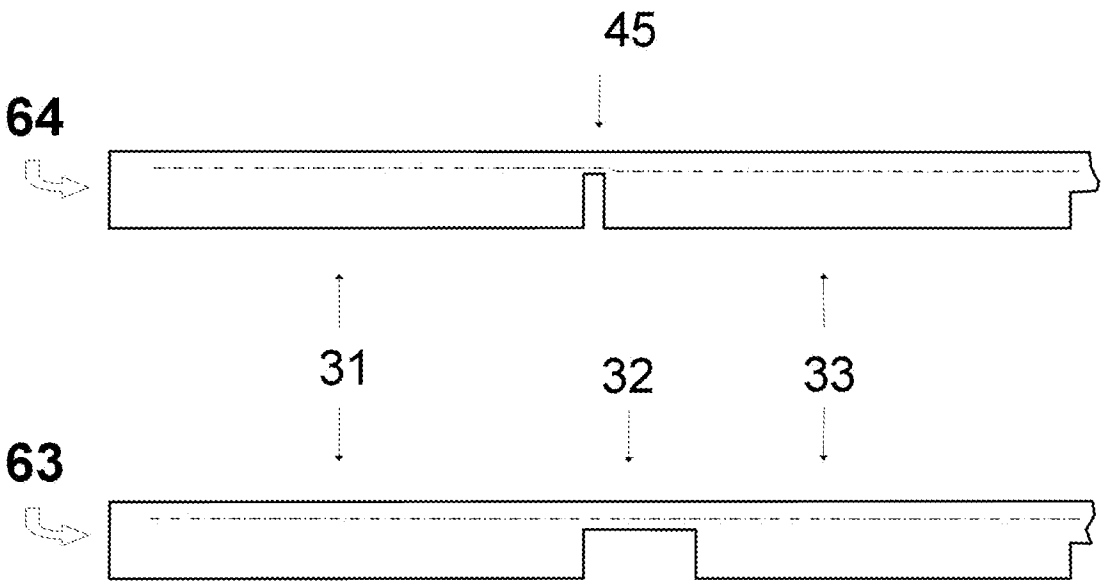


Figura 10

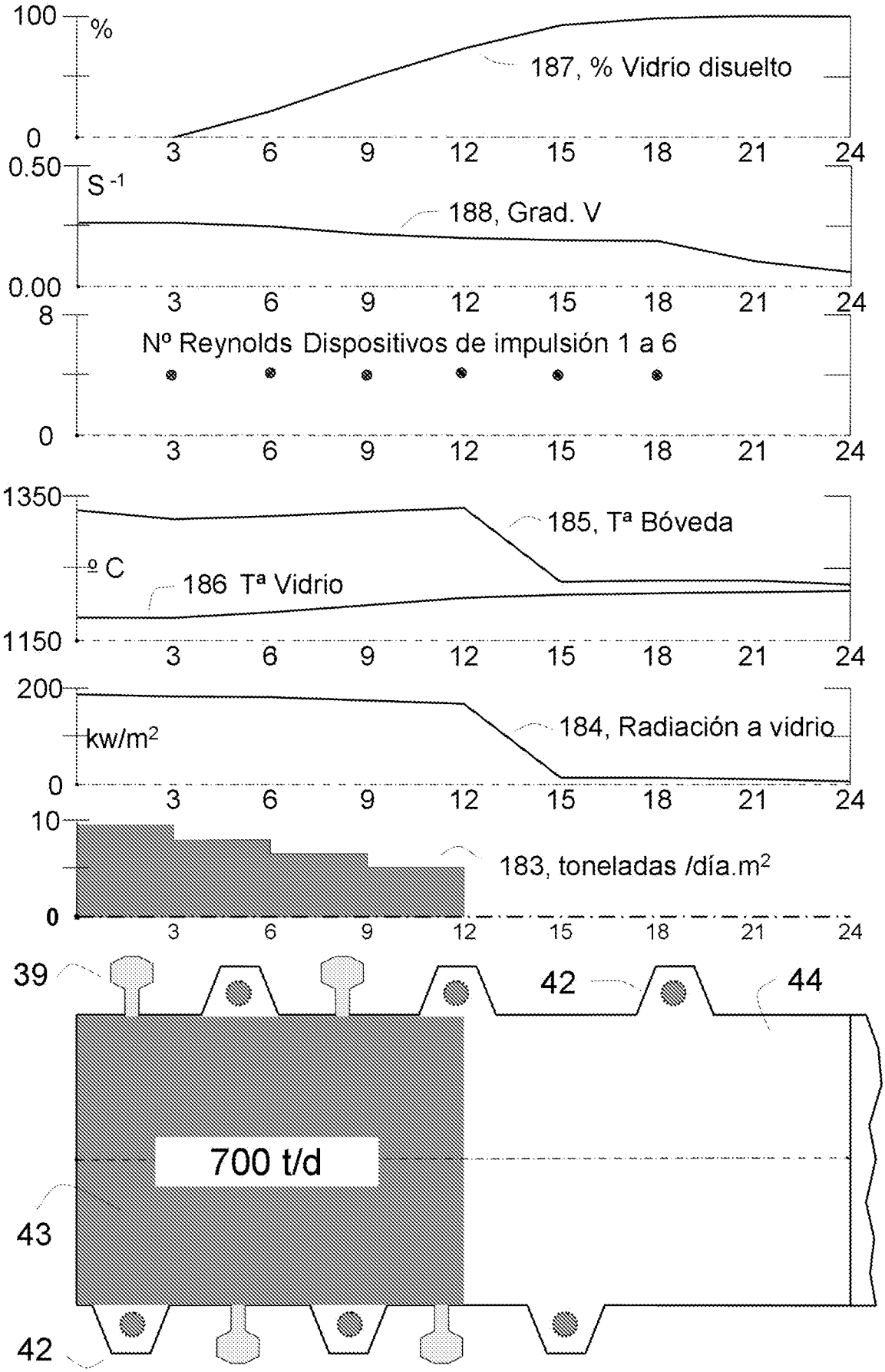


Figura 11, Ejemplo 1

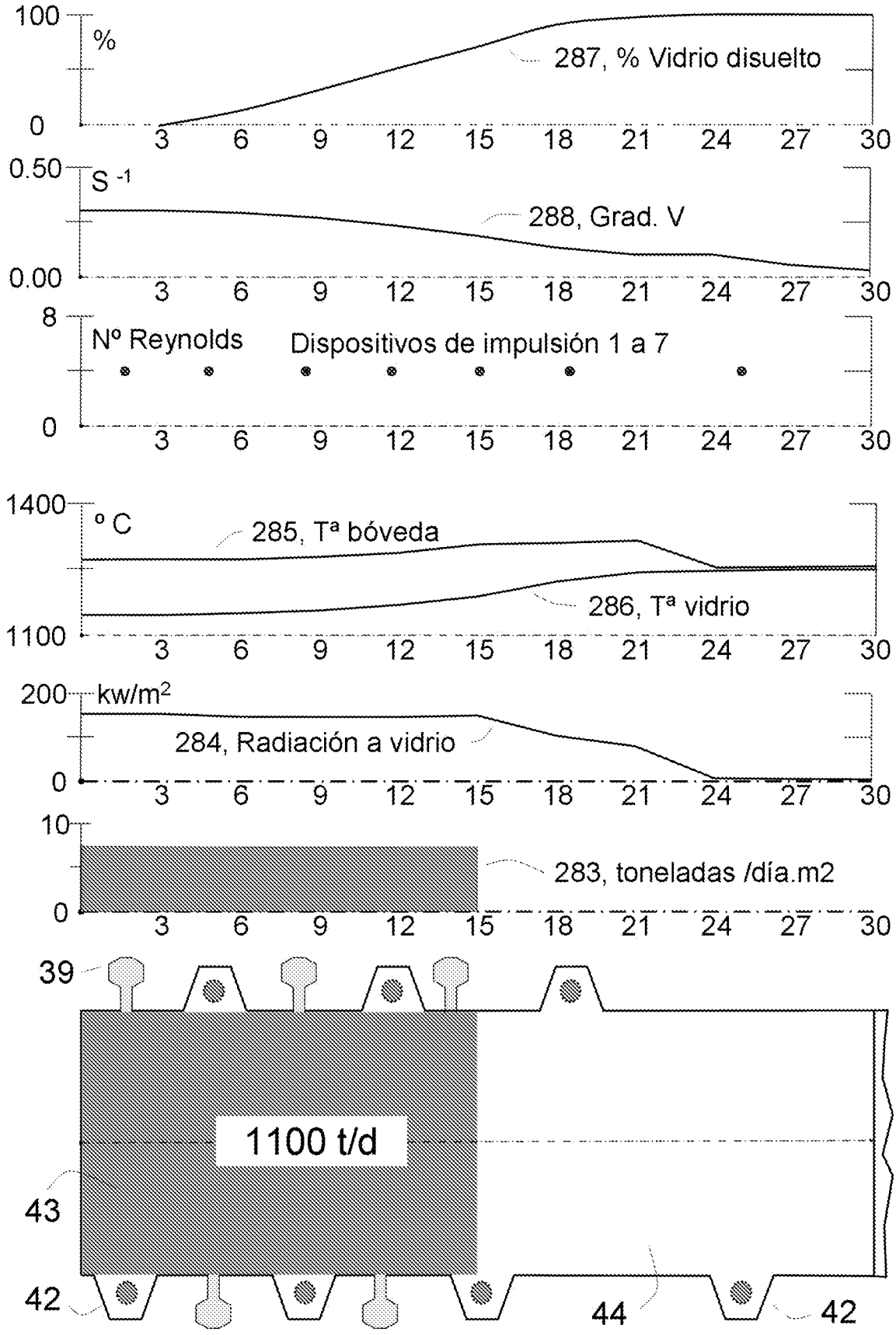


Figura 12, Ejemplo 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2011/070004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03B5/187 (2006.01)
C03B7/092 (2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, TXT, NPL, XPSP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ES 2149246 T3 (SAINT GOBAIN) 01-11-2000, column 5, line 11 - column 6, line 5; figures 1 - 3.	1-15
Y	US 2003101750 A1 (CORNING INC) 05-06-2003, paragraphs [13 - 16], [73 - 74].	1-15
A	COOPER, A.R. "Heat transfer in glass melting" Journal of non-crystalline solids. 01 October 1977, Vol. 26, Nº.1-3, pages 28 - 37; pages 31 - 33.	1-15
A	COUPLAND, D. et al. "New stirrer technology for the glass industry" Platinum Metals Rev. 2005, Vol. 49, N°. 2, pages 62 - 69; abstract, figures 1 - 3.	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15/04/2011	**(05/07/2011)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer M. García González Telephone No. 91 3495315

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2011/070004

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ES 434996 A1 (SAINT GOBAIN) 16-12-1976, page 5, line 26 - page 9, line 30.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2011/070004

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES2149246 T	01.11.2000	CA2119619 AC	24.09.1994
		EP0616983 AB	28.09.1994
		EP19940400554	15.03.1994
		FR2703042 AB	30.09.1994
		CN1093063 A	05.10.1994
		CN1052463 C	17.05.2000
		BR9401245 A	25.10.1994
		JP6305752 A	01.11.1994
		JP3732532B2 B	05.01.2006
		TR27522 A	07.06.1995
		US5433765 A	18.07.1995
		CZ9400682 A	18.10.1995
		CZ288022 B	11.04.2001
		RO112717 B	30.12.1997
		PL178293 B	28.04.2000
		PT616983 E	31.10.2000
		DE69424333 T	26.04.2001
US2003101750 A	05.06.2003	US7127919 B	31.10.2006
		WO03048054 A	12.06.2003
		CN1596225 A	16.03.2005
		CN100341806 C	10.10.2007
		KR20050036902 A	20.04.2005
		KR100878605 B	15.01.2009
		JP2005511462 T	28.04.2005
		JP4433382B2 B	17.03.2010
		TWI233431 B	01.06.2005
		JP2010042994 A	25.02.2010
ES434996 A	16.12.1976	BE825844 A	21.08.1975
		NO750603 A	25.08.1975
		NO137721 B	02.01.1978
		NO137721 C	12.04.1978
		SE7501793 A	25.08.1975
		NL7502090 A	26.08.1975
		NL176161 B	01.10.1984
		NL176161 C	01.03.1985
		DE2507015 AC	04.09.1975
		FR2261987 AB	19.09.1975
		JP50124910 A	01.10.1975
		JP58039777 B	01.09.1983
		JP1209384 C	29.05.1984
		DK67475 A	27.10.1975
		BR7501080 A	02.12.1975
		LU71895 A	09.12.1975
		ZA7501100 A	28.01.1976
		FR2287423 AB	07.05.1976
		AU7844175 A	26.08.1976
		GB1490426 A	02.11.1977
		SE409321 BC	13.08.1979

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2011/070004

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		CA1072338 A	26.02.1980

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2011/070004

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
C03B5/187 (2006.01)
C03B7/092 (2006.01)
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C03B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)
EPODOC, INVENES, WPI, TXT, NPL, XPSP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
Y	ES 2149246 T3 (SAINT GOBAIN) 01-11-2000, columna 5, línea 11 - columna 6, línea 5; figuras 1-3.	1-15
Y	US 2003101750 A1 (CORNING INC) 05-06-2003, párrafos [13 - 16], [73 - 74].	1-15
A	COOPER, A.R. "Heat transfer in glass melting" Journal of non-crystalline solids. 01 Octubre 1977, Vol. 26, Nº.1-3, páginas 28 - 37; páginas 31 - 33.	1-15
A	COUPLAND, D. et al. "New stirrer technology for the glass industry" Platinum Metals Rev. 2005, Vol. 49, N°. 2, páginas 62 - 69; resumen, figuras 1 - 3.	1-15
A	ES 434996 A1 (SAINT GOBAIN) 16-12-1976, página 5, línea 26 - página 9, línea 30.	1-15

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.
"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
15/04/2011	**05 de julio de 2011 (05/07/2011)**
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: 91 349 53 04	Funcionario autorizado M. García González Nº de teléfono 91 3495315

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional Nº

PCT/ES2011/070004

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones Nº
A	ES 434996 A1 (SAINT GOBAIN) 16-12-1976, page 5, line 26 - page 9, line 30.	1-15

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2011/070004

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
ES2149246 T	01.11.2000	CA2119619 AC	24.09.1994
		EP0616983 AB	28.09.1994
		EP19940400554	15.03.1994
		FR2703042 AB	30.09.1994
		CN1093063 A	05.10.1994
		CN1052463 C	17.05.2000
		BR9401245 A	25.10.1994
		JP6305752 A	01.11.1994
		JP3732532B2 B	05.01.2006
		TR27522 A	07.06.1995
		US5433765 A	18.07.1995
		CZ9400682 A	18.10.1995
		CZ288022 B	11.04.2001
		RO112717 B	30.12.1997
		PL178293 B	28.04.2000
		PT616983 E	31.10.2000
		DE69424333 T	26.04.2001
US2003101750 A	05.06.2003	US7127919 B	31.10.2006
		WO03048054 A	12.06.2003
		CN1596225 A	16.03.2005
		CN100341806 C	10.10.2007
		KR20050036902 A	20.04.2005
		KR100878605 B	15.01.2009
		JP2005511462 T	28.04.2005
		JP4433382B2 B	17.03.2010
		TWI233431 B	01.06.2005
		JP2010042994 A	25.02.2010
ES434996 A	16.12.1976	BE825844 A	21.08.1975
		NO750603 A	25.08.1975
		NO137721 B	02.01.1978
		NO137721 C	12.04.1978
		SE7501793 A	25.08.1975
		NL7502090 A	26.08.1975
		NL176161 B	01.10.1984
		NL176161 C	01.03.1985
		DE2507015 AC	04.09.1975
		FR2261987 AB	19.09.1975
		JP50124910 A	01.10.1975
		JP58039777 B	01.09.1983
		JP1209384 C	29.05.1984
		DK67475 A	27.10.1975
		BR7501080 A	02.12.1975
		LU71895 A	09.12.1975
		ZA7501100 A	28.01.1976
		FR2287423 AB	07.05.1976
		AU7844175 A	26.08.1976
		GB1490426 A	02.11.1977
		SE409321 BC	13.08.1979

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2011/070004

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
---	---	CA1072338 A	26.02.1980
---	---	---	---