



No. 05-116273- -00008-0000

Fecha: 2011-05-25 16:50:59 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 523 RESPUESTA Folios: 45

As. 99029

Señor

**DIRECTOR DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO**

E.

S.

D.

REF: Expediente No. **05 116273** solicitud de patente de invención a favor de **THE COCA-COLA COMPANY** Título **METODO Y APARATO PARA ENDUCRECER VIDRIO**

RESPUESTA A EXAMEN DE FONDO

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO, portador de la tarjeta profesional No. 57.492 del C.S.J., obrando como apoderado de la sociedad solicitante me permito dar respuesta al oficio No. 00626 relacionado con la patentabilidad de la presente invención y notificado por fijación en lista el 14 de enero de 2011 y posterior prorroga el 1 de abril de 2011.

1. Descripción

En atención a las observaciones sobre la descripción, presento una nueva descripción revisada en su traducción y redacción, en donde se han convertido las unidades de medida al Sistema Internacional.

Respetuosamente manifiesto que la descripción modificada cumple con los requisitos del Artículo 28 de la Decisión 486 toda vez que divulga la invención de manera clara y completa de tal forma que el técnico medio pueda comprenderla y llevarla a la práctica. La descripción cumple con cada uno de los incisos del mencionado artículo pues presenta:

- a) **el sector tecnológico al que se refiere la invención:** métodos de endurecimiento químico, en los cuales se aplican iones a artículos de vidrio.

- b) ***La tecnología anterior conocida por el solicitante y referencias a documentos y publicaciones anteriores:*** esta información se presenta de manera detallada en las páginas 2 a 5 de la descripción en donde se describen métodos conocidos para el endurecimiento químico de vidrio y se citan los documentos anteriores relativos a las tecnologías disponibles para el endurecimiento químico de vidrio.
- c) ***Descripción en términos que permitan la comprensión del problema técnico y la solución aportada por la invención, exponiendo diferencias y eventuales ventajas frente a la tecnología anterior:*** Los problemas técnicos existentes en el campo técnico se describen en las páginas 2 a 5, en donde también se exponen las ventajas de la invención frente a realizaciones previas. Por ejemplo, en la página 2 se establece con respecto al documento US No. 3,773,489 que los procesos allí descritos son poco prácticos en un escenario de manufactura de producción masiva, porque requieren sumergir lotes de productos en el baño de sal fundida durante períodos prolongados, interrumpiendo en esa forma el flujo suave de una línea de fabricación tipo cinta transportadora. En la página 4 se establece que el método del arte previo no se adapta a los equipos de manufactura de botellas en línea, porque requiere que las botellas se enfríen durante un tiempo, con el fin de evitar fracturas durante la aplicación de la solución de sales, y exige el recalentamiento posterior para la reacción de intercambio iónico. Estos pasos adicionales toman tiempo y reducen la eficiencia de la fabricación de botellas. Allí se presenta claramente la desventaja de los métodos existentes en cuanto a la no adaptabilidad a líneas pre-existentes de manufactura de botellas en línea, y se afirma que los cambios al proceso industrial para incluir métodos de endurecimiento de vidrio, resulta muy costoso.

Adicionalmente, a partir de la descripción de la tecnología anterior, en la página 5 de la descripción se concluye que subsiste una necesidad en el arte de métodos de manufactura de vidrio que produzcan artículos de vidrio de alta dureza, métodos mejorados de endurecimiento por intercambio iónico y de métodos de endurecimiento de vidrio que puedan adaptarse a los equipos existentes de manufactura de botellas, sin requerir re-equipamiento sustancial de esas instalaciones.

En el aparte “Descripción detallada de la invención” se exponen las ventajas que presenta el método de la invención con respecto a los métodos existentes. Básicamente se dice que, de conformidad con el método de la invención, se permite la producción de botellas de vidrio con características superiores de dureza aportadas por el endurecimiento químico, no requieren cambios sustanciales a equipos existentes de fabricación de botellas, se obtienen botellas de dureza más alta por peso unitario de vidrio que los métodos del arte previo, entre otras ventajas.

Por otra parte, la descripción también presenta la solución aportada por la invención a los problemas existentes antes mencionados. Particularmente en las páginas 5 a 6 se describe cómo la invención resuelve el problema técnico, estableciendo etapas y condiciones para el endurecimiento del artículo de vidrio como son la aplicación de sales de potasio específicas a la superficie del artículo de vidrio y el posterior tratamiento térmico del artículo de vidrio durante periodos de tiempo bien definidos, que por lo demás, también se definen inequívocamente en las reivindicaciones junto con los rangos de temperatura adecuados para obtener el resultado deseado.

- d) **Reseña sobre los dibujos:** En la descripción se presentan una cantidad representativa de dibujos (figuras) que apoyan la divulgación de la invención y las cuales se detallan a lo largo del texto.
- e) **Descripción de la mejor manera conocida por el solicitante para ejecutar la invención:** La descripción detallada de la invención proporciona toda la información necesaria para entender y ejecutar la invención. Allí se describen claramente etapas y condiciones del método desarrollado por el solicitante para el endurecimiento del vidrio, se presentan numerosos ejemplos de realización y referencias a las figuras que, considero presentan de manera detallada todas las indicaciones que necesita la persona de nivel técnico medio para ejecutar la invención.
- f) **Susceptibilidad de aplicación industrial:** esta característica de la invención es evidente a partir de la naturaleza misma de la invención.

Considero que la información relativa a rangos de temperatura para el tratamiento térmico y tiempo de sumergimiento de las botellas en el baño de sal no es repetitiva y resulta necesaria para la descripción de la invención puesto que en dichos valores (temperatura y tiempo) radica el aporte del solicitante al campo técnico, y en consecuencia constituyen datos claves para que la persona versada en la materia ejecute la invención. Adicionalmente, en las reivindicaciones se limitan las condiciones para cada una de las etapas y por ende, la información proporcionada es clara y precisa.

Las anteriores aclaraciones permiten concluir que, contrario a lo afirmado por ese Despacho, el solicitante sí divulga la invención toda vez que la información que proporciona a lo largo de la descripción cumple con todos los requisitos establecidos por el Artículo 28 de la Decisión 486. Respetuosamente manifiesto que la información proporcionada por el solicitante sí permite la comprensión de la invención y proporciona todas las herramientas para que el técnico medio pueda llevarla a la práctica.

2. Reivindicaciones

Con el ánimo de superar las objeciones realizadas sobre la claridad de las reivindicaciones, me permito presentar un nuevo pliego reivindicatorio compuesto por 17 reivindicaciones. En este nuevo pliego la reivindicación 1 ha sido claramente definida mediante un preámbulo y una parte caracterizante con el aporte de la presente invención al estado de la técnica. En cuanto a los términos objetados por el señor Examinador por ser indefinidos, no nos queda claro cuales es el fundamento técnico para realizar dicha objeción.

3. Novedad

El método reivindicado presenta características novedosas que lo hacen diferente del método revelado en D1 (GB 1 010 164). Específicamente, la característica de que el artículo de vidrio se sumerge durante 10 minutos o menos no se encuentra revelado en dicho documento. De hecho, el documento D1 revela un método donde artículo de vidrio se expone a una sal de potasio durante 5 a 40 minutos y usualmente de 5 a 25 minutos.

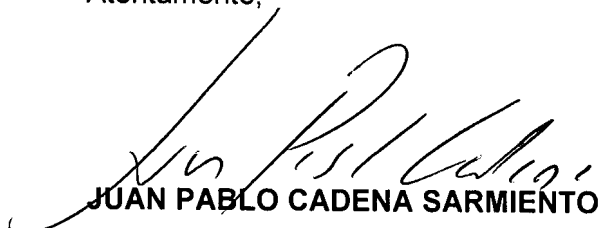
Ahora bien, si bien es cierto que D1 revelan un tiempo de 15 a 60 segundos no existe ninguna evidencia que demuestre que este tiempo tiene alguna ventaja sobre dicho método. Es más, este es un rango bastante amplio que de ninguna manera corresponde al tiempo reivindicado característico de la presente invención. De hecho, si tomamos el valor mínimo que sería de 15 segundos, este valor tampoco corresponde al valor reivindicado actualmente. Es claro entonces que los tiempos utilizados en el método de D1 son sustancialmente más largos que los del método acá reivindicado y por lo tanto esta característica técnica le otorga novedad al presente método en vista de D1.

4. Anexos

4.1. Nuevo pliego descriptivo y reivindicatorio

Del Señor Director

Atentamente,



JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

T.P. No. 57.492 del C.SJ.

C.C. 80.410.337 de Usaquén

Calle 70 A No. 4 - 41

Bogotá, 23 de mayo de 2011

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende los pasos de:
 - a) formar un artículo de vidrio a partir de vidrio fundido, en donde el vidrio tiene una temperatura de punto de templado;
 - b) sumergir el artículo de vidrio formado en un baño salino fundido que comprende iones potasio, en donde la temperatura de la superficie del artículo de vidrio es por lo menos la temperatura de punto de templado del vidrio durante el paso de sumergimiento; y
 - c) mantener el artículo de vidrio a una temperatura entre la temperatura de punto de deformación del vidrio y 150 °C por debajo de la temperatura de punto de deformación por al menos 5 minutos;

Caracterizado porque la temperatura del baño salino es mayor que la temperatura de la superficie del artículo justo antes del sumergimiento, y el artículo de vidrio se sumerge por 10 segundos o menos.

2. El método de la reivindicación 1, en donde la temperatura de la superficie del artículo de vidrio esta por lo menos 25°C por encima de la temperatura de punto de templado del vidrio.
3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el artículo de vidrio se sumerge en el baño salino por entre 3 y 5 segundos.
4. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el baño salino comprende una combinación de por lo menos dos de nitrato de potasio, cloruro de potasio, y sulfato de potasio.
5. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el baño salino comprende una combinación de por lo menos dos de nitrato de potasio, cloruro de potasio, y sulfato de potasio, y en donde dicha combinación tiene un punto de fusión de por lo menos 550 °C.
6. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el baño salino tiene una temperatura entre 550 °C y 750 °C.

7. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el artículo de vidrio se mantiene a una temperatura entre la temperatura de punto de templado y 130°C por debajo de la temperatura de punto de templado.

8. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende:

Después del paso de mantener el artículo de vidrio a una temperatura, enfriar el artículo de vidrio, remover la sal residual del artículo de vidrio y aplicar un recubrimiento de protección resistente al desgaste sobre la superficie del artículo de vidrio.

9. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura de punto de deformación es aproximadamente 530 °C.

10. El método de conformidad las reivindicaciones 1 a 7, que además comprende:

después del paso de mantener el artículo de vidrio a una temperatura, aplicar un recubrimiento de protección resistente al desgaste sobre la superficie del artículo de vidrio.

11. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el paso de sumergimiento incluye el paso de aplicar iones potasio a la superficie del artículo de vidrio antes que éste se enfríe por debajo del punto de templado del vidrio, después de la formación del artículo de vidrio.

12. El método de la reivindicación 11, en donde la superficie del artículo de vidrio está a una temperatura de por lo menos 50 °C por encima del punto de templado del vidrio durante el paso de aplicación.

13. El método de la reivindicación 11, en donde la superficie del artículo de vidrio está a una temperatura de por lo menos 80 °C por encima del punto de templado del vidrio durante el paso de aplicación.

14. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en el paso de mantener del artículo de vidrio a una temperatura, se mantiene el artículo de vidrio a una temperatura entre la temperatura de punto de deformación y 130°C por debajo de la temperatura del punto de deformación.



15. El método de la reivindicación 1, en donde el baño salino comprende nitrato de potasio en el rango de 40-60 % molar y cloruro de potasio en el rango de 40-60% molar.
16. El método de la reivindicación 1, en donde el baño salino comprende sulfato de potasio y cloruro de potasio.
17. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende

pulir con fuego el artículo de vidrio antes de sumergirlo en el baño salino.

MÉTODO Y APARATO PARA ENDURECER VIDRIO

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

La presente solicitud reclama prioridad de la Solicitud Provisional de los Estados Unidos No. 60/464,356, presentada el 22 de abril de 2003 (nuestra referencia: 01638.0010.PZUS00), titulada "Métodos y Aparato para Endurecer Vidrio," y su correspondiente solicitud no provisional (número de serie por asignarse), presentada el 31 de marzo de 2004 (nuestra referencia: 01638.0010.NPUS02), titulada "Método y Aparato para Endurecer Vidrio," cuyos contenidos se incorporan aquí por referencia en su integridad.

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a métodos y a un aparato para endurecer vidrio. Más específicamente, la invención concierne a métodos de endurecimiento químico, en los cuales se aplican iones a artículos de vidrio, y a un aparato para usar estos métodos en la manufactura de botellas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Durante muchos años la manufactura de botellas de vidrio se ha automatizado y existen muchas instalaciones para la producción de botellas de vidrio, especialmente para las industrias de bebidas no-alcohólicas y bebidas alcohólicas. La manufactura tradicional automatizada de botellas de vidrio se inicia en un horno de fusión de vidrio. Las materias primas, incluidos carbonato de calcio, arena (sílice), carbonato de sodio y vidrio roto, por ejemplo, se alimentan al horno de fusión de vidrio, donde se funden a una temperatura de aproximadamente 1500°C. La temperatura de fusión depende de los ingredientes usados en el vidrio. Una corriente de vidrio fundido sale continuamente del horno, y un alimentador corta la corriente en bulbos de una cantidad predeterminada de vidrio.

Los métodos de formación de botellas de vidrio implican a menudo un paso inicial de formación y un paso de acabado. El proceso inicial de formación deja caer bulbos individuales de vidrio en un molde de blancos, donde toman una forma inicial, convirtiéndose en parisones. El paso inicial del proceso de prensado-y-soplado usa un pistón de metal para prensar un bulbo en un molde de blancos, y el paso inicial del proceso de soplado-y-soplado utiliza aire comprimido para presionar un bulbo en un molde de blancos. Los parisones de los pasos iniciales se transfieren luego a un molde de acabado. Los parisones pueden recalentarse, si es necesario, antes de aplicar aire comprimido para expandir los parisones y llenar el molde de acabado, de manera que el vidrio tome la forma del molde de acabado, moldeando así la forma final de la botella.

Típicamente, las botellas recién formadas se transportan a través de un túnel de recocido, en el cual éstas se recalientan y enfrían gradualmente por el punto de recocido del vidrio. El punto de recocido del vidrio depende de la composición del vidrio. Por ejemplo, el punto de recocido puede definirse como la temperatura a la cual un vidrio liberará 95% de sus esfuerzos en un término de 15 minutos. Esta definición puede variar, sin embargo, dependiendo de la composición del vidrio y el módulo de corte asociado con la composición del vidrio. Para cualquier composición particular, el punto de recocido es la temperatura a la cual la viscosidad del vidrio es 10^{12} Pa.s (10^{13} poise). En el punto de recocido, se elimina la deformación en el vidrio en 15 minutos. Para efectos de ilustración, el punto de recocido del vidrio de pedernal es alrededor de 550°C . Manteniendo las botellas a la temperatura de recocido o por encima de ella durante un tiempo, la temperatura cerca de la superficie del vidrio se hace prácticamente la misma que la temperatura en el interior. Esto minimiza el diferencial de temperatura entre el interior y las superficies, e impide así que las superficies exteriores se enfríen a una velocidad más rápida que el interior. Por consiguiente el recocido reduce en gran medida la deformación del vidrio que, de lo contrario, resultaría eventualmente. En ausencia del proceso de recocido, los artículos de vidrio acabados pueden hacerse añicos espontáneamente bajo sus propias deformaciones internas. El vidrio recocido es por lo tanto mucho más fuerte que el vidrio que se ha enfriado rápidamente por su temperatura de recocido en una manera no controlada.

La rotura del vidrio ocurre como resultado de la tensión, especialmente en las superficies, y las fracturas del vidrio se originan típicamente en las superficies. Con el propósito de endurecer artículos de vidrio y, por consiguiente, reducir la probabilidad de rotura, un enfoque alternativo al recocido es aumentar uniformemente el esfuerzo compresivo en las superficies de los artículos de vidrio. El endurecimiento químico de vidrio es un proceso mediante el cual iones más pequeños, en la superficie del vidrio, se reemplazan por iones más grandes, con el fin de aumentar el esfuerzo compresivo en la superficie del vidrio e incrementar así su dureza. Muy típicamente con vidrios de sílice-cal-sosa, los iones de sodio en la superficie del vidrio se reemplazan con iones de potasio, aunque el sodio puede reemplazar al litio, y el potasio puede reemplazar tanto al sodio como al litio.

En un método de endurecimiento químico, un producto de vidrio se trata con iones intercambiantes por inmersión en un baño de sal fundida durante un período de tiempo. Por ejemplo, Tabla 1 de la Patente de los Estados Unidos No. 3,773,489 muestra varios baños de sal de potasio para uso en endurecimiento químico de vidrio, incluidos baños de KNO_3 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{KCl}$, donde las temperaturas de los baños de sal varían desde 525°C a 625°C , y los tiempos de inmersión del vidrio varían desde 8 horas a 7 días. No obstante, tales procesos son poco prácticos en un escenario de manufactura de producción masiva, porque requieren sumergir lotes de productos en el baño de sal fundida durante períodos prolongados, interrumpiendo en esa forma el flujo suave de una línea de fabricación tipo cinta transportadora.

La Patente de los Estados Unidos No. 3,751,238 discute un método de endurecimiento químico, con inmersión en baño de sal de potasio, de dos pasos. En el primer paso, un artículo de vidrio se sumerge en un baño de sal de $\text{KCl}/\text{K}_2\text{SO}_4$ durante 20 minutos a 750°C (bien por encima del punto de deformación de 581°C y el punto de recocido de 631°C). En el segundo paso, el artículo de vidrio se sumerge en un baño de KNO_3 durante 4 horas a 525°C (56°C por debajo del punto de deformación).

Otros métodos de endurecimiento químico involucran enfriar artículos de vidrio bien por debajo del punto de deformación, antes de aplicar el material de intercambio iónico, típicamente en la forma de soluciones de sales saturadas. El punto de deformación del vidrio es la temperatura del vidrio por debajo de la cual no puede introducirse una deformación permanente, que puede ser la temperatura a la cual la viscosidad es $10^{13.5}$ Pa.s ($10^{14.5}$ poise). Por ejemplo, en los procesos descritos en la Patente de los Estados Unidos No. 4,206,253, una vez se han producido y enfriado los productos de vidrio por debajo de alrededor de 60°C , se aplican soluciones acuosas de KCl , KNO_3 y K_2SO_4 a alrededor de 75°C a las superficies de los productos. Los productos se someten entonces a tratamiento térmico a una temperatura justo por debajo del punto de deformación (alrededor de 510°C).

Figura 1 muestra un ejemplo de un proceso de endurecimiento químico del arte previo, que utiliza una solución de sal de potasio para endurecer artículos de vidrio. Los pasos de moldeo de las botellas 110 y recocido 120 se realizan como se describe anteriormente. El vidrio se transfiere luego 130 a un proceso secundario, en el cual las botellas se recalientan 140 a una temperatura de aproximadamente 100°C . Se aplica una solución de sales 150 a las botellas, las cuales se calientan entonces a la temperatura de intercambio iónico, es decir, $460\text{-}550^\circ\text{C}$ en un túnel de endurecimiento. La temperatura de intercambio iónico depende de cuánto tiempo se dispone para la reacción de intercambio iónico, lo que a su vez depende de consideraciones prácticas de producción. Entre más corto el tiempo disponible para el intercambio iónico, más alta debe ser la temperatura de intercambio iónico. Luego del remojo en caliente a la temperatura de intercambio iónico 160, las botellas se dejan enfriar 170 a la temperatura de la sal, tiempo en el cual el recubrimiento residual, es decir, aquella porción de la sal, que no ha contribuido al intercambio iónico en la superficie del vidrio, se retira por ejemplo con un atomizador de agua a temperatura de la sal. En esta etapa, los artículos de vidrio se habrán enfriado preferiblemente a alrededor de 90°C .

Un propósito del proceso de intercambio iónico es aumentar el esfuerzo compresivo en la superficie del vidrio sustituyendo iones más pequeños en la superficie del vidrio (por ejemplo, sodio) con iones más grandes (por ejemplo, potasio). Si el vidrio se mantuviera luego a la temperatura de recocido durante un tiempo, el resultado sería que se mitigaría el esfuerzo compresivo, introducido en la superficie por el intercambio iónico. Por lo tanto, el túnel de endurecimiento puede estar en un margen de temperatura de $460\text{-}550^\circ\text{C}$, dependiendo del tiempo de intercambio iónico disponible, basándose en consideraciones prácticas de producción.

Esta temperatura, por ejemplo, puede estar ligeramente por debajo de la temperatura de recocido, por ejemplo, 525°C. Se requiere un equilibrio en este paso de intercambio iónico: Temperaturas más altas aceleran el proceso de intercambio iónico, pero si la temperatura es demasiado alta y se acerca a la temperatura de recocido, el esfuerzo compresivo, introducido por el intercambio iónico, podría mitigarse por el relajamiento de la estructura del vidrio.

Refiriéndonos de nuevo a Figura 1, puede aplicarse una solución de sales 150 a las botellas a una temperatura relativamente fría, bien por debajo de los puntos de recocido y deformación. Si la temperatura de las botellas es demasiado elevada durante la aplicación de una solución de sales, entonces la aplicación de la solución de sales acuosas se traduce en un enfriamiento rápido de las botellas, lo cual resulta a menudo en rotura. Luego de la aplicación de la solución, se eleva la temperatura de las botellas con el fin de acelerar el proceso de intercambio iónico. El método del arte previo adolece de falta de adaptabilidad a los equipos de manufactura de botellas en línea, porque requiere que las botellas se enfríen durante un tiempo, con el fin de evitar fracturas durante la aplicación de la solución de sales, y exige el recalentamiento posterior para la reacción de intercambio iónico. Estos pasos adicionales toman tiempo y reducen la eficiencia de la fabricación de botellas. Estos procesos, sin embargo, tienen la desventaja de no adaptarse fácilmente a líneas pre-existentes de manufactura de botellas en línea, debido a los ciclos adicionales de enfriamiento y calentamiento, que las operaciones de manufactura de botellas estándar no están equipadas para manejar. Por consiguiente, cambiar el proceso industrial para incluir, por ejemplo, los métodos ya mencionados de endurecimiento de vidrio, puede resultar muy costoso.

La Patente de los Estados Unidos No. 4,218,230 se propone divulgar un método para adaptar el método de intercambio iónico a líneas de producción comerciales de alta velocidad. En este método, una solución acuosa de fosfato de potasio y fosfato de sodio se rocía sobre artículos de vidrio a una temperatura entre 200°C y el punto de recocido del vidrio. El vidrio se mantiene a una temperatura en el margen de 300°C a justamente por debajo del punto de recocido durante 5 a 30 minutos.

Un método en el cual se aplican sales en polvo a artículos de vidrio en caliente se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 3,791,809. En este método, una mezcla de una sal con bajo punto de fusión, KNO_3 , y una sal con alto punto de fusión, K_3PO_4 , se muelen hasta obtener un polvo y se aplican a la superficie de un artículo de vidrio a una temperatura por encima del punto de recocido. Las sales con bajo punto de fusión se funden y fusionan, adhiriendo la mezcla a la superficie del vidrio. El intercambio iónico ocurre a una temperatura de por lo menos 200°C, pero preferiblemente por encima del punto de deformación del vidrio.

13

Otro enfoque para impedir la rotura del vidrio es el pulimento a la llama, que elimina los defectos superficiales tales como pequeñas astillas o rayaduras, fundiendo los defectos y permitiendo que el vidrio en la zona del defecto se endurezca alisadamente. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 4,231,778 describe un método en el cual productos de vidrio recién formado se dejan enfriar un poco, luego la superficie se somete a pulimento a la llama, seguido por un período de recocido. Existen muchas patentes que describen aparatos para pulir vidrio a la llama, por ejemplo, las Patentes de los Estados Unidos No. 4,265,651; 2,422,482; 2,338,841; y 2,331,014.

Subsiste una necesidad en el arte de métodos de manufactura de vidrio que produzcan artículos de vidrio de alta dureza. Existe una necesidad relacionada de métodos mejorados de endurecimiento por intercambio iónico. Hay igualmente una necesidad de métodos de endurecimiento de vidrio que puedan adaptarse a los equipos existentes de manufactura de botellas, sin requerir re-equipamiento sustancial de esas instalaciones.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Esta invención proporciona métodos de endurecimiento químico de artículos de vidrio, que comprenden aplicar una sal a artículos de vidrio a temperaturas de por lo menos la temperatura de punto de recocido del vidrio y, luego, mantener el artículo de vidrio a temperaturas elevadas en un túnel. Las temperaturas elevadas pueden estar, por ejemplo, entre la temperatura del punto de deformación del vidrio y entre alrededor de 150°C por debajo de la temperatura del punto de deformación. El vidrio puede mantenerse a tal temperatura elevada durante por lo menos alrededor de cinco minutos. Incorporaciones de la invención pueden incluir métodos y un aparato para pulimento a la llama en combinación con endurecimiento químico. Algunas incorporaciones del aparato de la invención son adaptaciones de plantas de fabricación de botellas existentes para realizar incorporaciones de los métodos de la invención.

En un aspecto, la invención provee un método para endurecer un artículo de vidrio. El artículo de vidrio puede moldearse de vidrio fundido usando cualquier proceso de moldeo de vidrio. El artículo de vidrio moldeado acabado puede pulirse a la llama para fundir y, así, corregir cualesquiera imperfecciones superficiales, aumentando al mismo tiempo la temperatura de la superficie del artículo de vidrio a por lo menos la temperatura de punto de recocido del vidrio, usada para moldear el artículo. En una incorporación, el artículo de vidrio es una botella de vidrio. En otra incorporación, el artículo de vidrio se moldea de un vidrio con una temperatura de punto de deformación de alrededor de 530°C y una temperatura de punto de recocido de alrededor de 550°C.

En una incorporación del método, la sal se aplica en un paso de sumergir un artículo de vidrio en un baño de sal fundida, durante menos de alrededor de un minuto, por ejemplo, alrededor de 0.5 a alrededor de 30 segundos, o preferiblemente alrededor de 3 a alrededor de 5 segundos.

En una incorporación preferida, el baño de sal fundida comprende nitrato de potasio y cloruro de potasio en una mezcla equimolar. Algunas incorporaciones del baño de sal incluyen nitrato de potasio y cloruro de potasio en mezclas de porcentaje molar en el margen de 40 a 60 por ciento, y otras incorporaciones incluyen mezclas de 40-60% de nitrato de potasio y 40-60% de cloruro de potasio. Otras incorporaciones incluyen baños de sal fundidas que comprenden sulfato de potasio y cloruro de potasio. En otras incorporaciones, el baño de sal fundida comprende combinaciones de cualesquiera dos o más de: nitrato de potasio, sulfato de potasio, cloruro de potasio, fosfato de potasio y dicromato de potasio. En una incorporación, la temperatura del baño de sal es mayor que la temperatura de la botella inmediatamente precedente a la inmersión. En otra incorporación, las temperaturas de los baños de sal fundidas pueden ser superiores a 25°C por encima del punto de recocido del vidrio. En otra incorporación, el baño de sal puede tener un margen de temperatura de entre 550°C y 750°C.

En una incorporación alternativa, se aplica sal a la superficie de un artículo de vidrio rociando el vidrio con una solución que contiene iones de potasio o una sal de potasio en polvo o fundida, mientras la temperatura superficial del vidrio está por lo menos alrededor de 25°C por encima del punto de recocido del vidrio. Alternativamente, el paso de rociado puede tener lugar a una temperatura de por lo menos 50°C por encima del punto de recocido del vidrio o por lo menos 100°C por encima del punto de recocido del vidrio. En una incorporación, la solución de potasio o sal es fosfato de potasio (K_3PO_4). En otra incorporación, la solución de potasio comprende alrededor de 50% fosfato de potasio en peso y 50% en peso de agua.

El paso de rociado puede ser cualquier pulverización convencional forzando una solución a través de una tobera, o puede ser pulverización a la llama, pulverización electrostática, o pulverización de polvo. Si se utiliza pulverización convencional, pequeñas gotas de una solución de potasio o sal de potasio contactan el artículo de vidrio caliente, y pueden enfriar ligeramente la superficie del artículo de vidrio caliente. Si se emplea pulverización a la llama, una sal de potasio en polvo puede alimentarse a través de una pistola aspersora de polvo a la llama, donde el polvo se licúa en el aspersor, y pequeñas gotas líquidas de sal de potasio fundida contactan el artículo de vidrio caliente. Alternativamente, puede aplicarse una solución de potasio entre las toberas de pulimento a la llama. Si se usa pulverización electrostática, pequeñas gotas de la solución de potasio se cargan eléctricamente y se hacen electrostáticamente atractivas al artículo de vidrio. Alternativamente, pueden emplearse sales de potasio en polvo en un atomizador convencional o electrostático. En todavía otras incorporaciones, pueden aplicarse sales de potasio por deposición de vapor químico.

Luego del paso de aplicar sal a un artículo de vidrio, por inmersión, pulverización, u otro método de aplicación, los procesos de la invención incluyen el paso de tratar térmicamente el artículo de vidrio en un túnel u otro aparato de tratamiento térmico.

11

Este paso permite una alta tasa de difusión de iones de potasio en una superficie del artículo de vidrio, manteniendo la superficie a una temperatura entre, o incluyendo, el punto de deformación del vidrio y 150°C por debajo del punto de deformación. El vidrio puede mantenerse a una temperatura elevada durante por lo menos alrededor de cinco minutos, preferiblemente menos de una hora, más preferiblemente entre diez minutos y una hora, o entre quince y veinte minutos.

En otra incorporación, la invención provee un aparato para producir un artículo de vidrio endurecido. Este aparato puede incluir un medio para producir un artículo de vidrio moldeado. El artículo de vidrio moldeado puede producirse por cualesquiera medios conocidos por las personas expertas en el arte, incluidos pero no limitados a procesos de prensado-y-soplado y soplado-y-soplado. El aparato puede incluir un túnel de aislamiento térmico luego de la estación de formación para minimizar la pérdida de calor. El aparato puede incluir además toberas de pulimento a la llama para pulir a la llama la superficie del artículo de vidrio para eliminar desperfectos superficiales y calentar la superficie a una temperatura de por lo menos alrededor de 25°C por encima del punto de recocido del vidrio. En una incorporación, el artículo de vidrio es una botella de vidrio. En una incorporación, el artículo de vidrio se forma de vidrio con una temperatura de deformación entre 520°C y 540°C y una temperatura de recocido entre 540°C y 560°C. En otra incorporación, el artículo de vidrio se forma de un vidrio con una temperatura de deformación de alrededor de 530°C y una temperatura de recocido de alrededor de 550°C.

En una incorporación, el aparato puede incluir además un baño de sal para sumergir el artículo de vidrio antes del endurecimiento por calor. En una incorporación, el baño de sal fundida es un baño de sal de potasio, por ejemplo, un baño de sal KNO_3/KCl , un baño de sal $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KCl}$, o un baño de sal $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KCl}/\text{KNO}_3$. En una incorporación, el baño de sal se mantiene a una temperatura de por lo menos alrededor de 25°C por encima del punto de recocido del vidrio.

En otra incorporación, el aparato puede incluir asimismo toberas de aspersion para rociar el artículo de vidrio con una solución que contenga iones de potasio u otra fuente de potasio. En una incorporación, las toberas de aspersion pulverizan la fuente de potasio sobre la superficie del artículo de vidrio, mientras que la superficie se mantiene a una temperatura de por lo menos alrededor de 25 °C por encima del punto de recocido del vidrio. En otra incorporación, las toberas de aspersion pulverizan el potasio sobre la superficie del artículo de vidrio, mientras la superficie se mantiene a una temperatura de por lo menos alrededor de 50°C por encima del punto de recocido del vidrio. En todavía otra incorporación, la superficie se rocía mientras se mantiene a una temperatura de por lo menos alrededor de 100°C por encima del punto de recocido del vidrio. Las toberas de aspersion pueden sustituirse por toberas de aspersion a la llama que pulverizan una sal de potasio en polvo. Alternativamente, las toberas de aspersion pueden sustituirse por una tobera de aspersion electrostática que pulveriza una solución de potasio.

Alternativamente, las toberas de aspersión pueden sustituirse por una tobera de aspersión de polvo, convencional o electrostática. En una incorporación, la solución de potasio comprende 50% de fosfato de potasio en peso y 50% de agua en peso.

Si el aparato tiene medios de inmersión en baño de sal, medios de pulverización de sal, u otros medios para aplicar sal, el aparato puede incluir además un túnel de endurecimiento, en donde el túnel de endurecimiento puede configurarse para mantener el artículo de vidrio a una temperatura mayor de alrededor de 80°C por debajo del punto de deformación, y el artículo de vidrio se mantiene en el túnel de endurecimiento durante por lo menos alrededor de 45 minutos. Alternativamente, el túnel de endurecimiento puede mantenerse a una temperatura hasta el punto de deformación del vidrio. El artículo de vidrio puede mantenerse en el túnel de endurecimiento durante un tiempo máximo de 30 minutos. Alternativamente, el artículo de vidrio puede mantenerse en el túnel de endurecimiento durante por lo menos alrededor de 15 minutos para un endurecimiento con temperatura más alta. En todavía otra alternativa, el artículo de vidrio puede mantenerse en el túnel de endurecimiento durante alrededor de 45 minutos para un endurecimiento con temperatura más baja. En otra incorporación, el artículo de vidrio se mantiene a una temperatura en, o por debajo del punto de recocido del vidrio durante por lo menos alrededor de 5 minutos.

Un método preferido de poner en práctica la invención variará de acuerdo con el tipo de vidrio, debido a diferentes puntos de recocido y puntos de deformación, el peso del vidrio, la forma del envase, etc. Para efectos de ilustración, cuando se tiempla una botella de vidrio de pedernal, con diseño de contorno, de la Compañía Coca-Cola de 200 ml con un peso de 165 gramos, el envase se somete a alrededor de veinte minutos de intercambio iónico a alrededor de 520 grados Celsius. El vidrio de pedernal típicamente usado en tales botellas tiene una temperatura de recocido de 550 grados Celsius y una temperatura de deformación de 530 grados Celsius.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1 ilustra un método del arte previo de endurecimiento de vidrio;

Figura 2 es un flujograma de un método de acuerdo con una incorporación de la invención;

Figura 3 es un gráfico de Weibull, que ilustra los beneficios del pulimento a la llama;

Figura 4 es un gráfico dureza vs. tiempo, tanto para un proceso de endurecimiento de vidrio con intercambio iónico a alta temperatura como para un proceso de endurecimiento de vidrio con intercambio iónico a baja temperatura;

Figura 5 es un flujograma de un método de acuerdo con una incorporación alternativa de la invención;

Figura 6 un gráfico de columnas que compara los beneficios de varios métodos de endurecimiento de vidrio de acuerdo con una incorporación de la invención;

Figura 7 es una vista en planta de un sistema de endurecimiento de vidrio de acuerdo con una incorporación de la invención;

Figura 8A es un diagrama que ilustra un ejemplo de un túnel de recocido, usado para comparar los métodos de la presente invención con los del arte previo;

Figura 8B es un diagrama que ilustra un túnel ejemplar de endurecimiento de acuerdo con una incorporación de la invención;

Figura 9 es una vista en perspectiva de un mecanismo para sumergir botellas en un sistema para endurecer botellas de acuerdo con un aspecto de la invención;

Figura 10 es una vista en perspectiva de un mecanismo para enjuagar botellas en un sistema para endurecer botellas de acuerdo con un aspecto de la invención;

Figuras 11-20 son gráficos de Weibull que ilustran los beneficios de los métodos ejemplares de endurecimiento químico de vidrio de acuerdo con incorporaciones de la invención, comparados con métodos de endurecimiento de vidrio del arte previo;

Figura 21 es un gráfico del cambio en la dureza del vidrio vs. el peso de la sal que se adhiere a la botella;

Figura 22 es un gráfico de Weibull que demuestra características superiores de dureza de varillas de vidrio manufacturadas por el método de inmersión de la invención en baños de KNO_3/KCl ; y

Figura 23 es un gráfico de Weibull que demuestra características superiores de dureza de varillas de vidrio, manufacturadas por el método de inmersión de la invención en baños de $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KCl}$ y $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KCl}/\text{KNO}_3$.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los métodos y aparato de la invención se refieren a procesos y dispositivos de manufactura de vidrio. Específicamente, los métodos y aparato son mejoras a procesos y dispositivos existentes de manufactura de botellas de vidrio, que permiten la producción de botellas de vidrio con las características superiores de dureza aportadas por el endurecimiento químico. Algunas incorporaciones no requieren cambios sustanciales a equipos existentes de fabricación de botellas. Los beneficios de usar los métodos y aparato de la invención incluyen botellas de dureza más alta por peso unitario de vidrio que los métodos del arte previo. Alternativamente, puede usarse menos vidrio para fabricar botellas de la misma dureza usando los métodos de la invención en lugar de utilizar los métodos del arte previo. Aunque los ejemplos y la descripción ofrecidos aquí se dirigen a la manufactura de botellas de vidrio, debería entenderse que la invención puede ser aplicable a cualquier clase de artículos de vidrio, incluidos pero no limitados a: jarras de vidrio, vasos o copas de vino o cualquier artículo de vidrio, potes de vidrio y vajillas de vidrio, lentes con fórmula médica, lentes reflectivos, fibras ópticas y parabrisas para automóviles y ventanas para edificios, por ejemplo.

Figura 2 es un flujograma de un método de endurecer vidrio de acuerdo con una incorporación de la invención. Los pasos de moldeado de la botella 310 pueden realizarse como se describe anteriormente en la sección de antecedentes. No obstante, se ha descubierto que el proceso de formación de botellas soplado-y-soplado puede moldear botellas superiores que el proceso prensado-y-soplado, porque pueden ocurrir defectos en el interior de las botellas, causados por el contacto entre el pistón y la superficie interior de las botellas, cuando se usa el método prensado-y-soplado. Estos defectos se pueden convertir en los puntos débiles en botellas endurecidas por los métodos de la invención y, por consiguiente, el proceso soplado-y-soplado puede ser preferible para la formación de botellas. No obstante, los métodos de endurecimiento de la invención pueden usarse beneficiosamente en botellas formadas con los procesos prensado-y-soplado y soplado-y-soplado.

Inmediatamente después que se ha formado una botella, su temperatura está típicamente por encima del punto de recocido. En algunas incorporaciones, las botellas pueden sumergirse entonces en un baño de sal fundida 320, una vez se han moldeado. En algunas incorporaciones, las botellas se pueden pulir a la llama antes de sumergirse en el baño de sal. Como se describe con mayor detalle a continuación, a medida que una botella se pasa a través de la sección de pulimento a la llama de un sistema de endurecimiento de vidrio de acuerdo con una incorporación de la invención, las llamas pueden moverse por medios mecánicos perpendiculares a la dirección de desplazamiento de la botella. En algunas incorporaciones, puede usarse un método de pulimento a la llama, de dos pasos. El primer paso se realiza, por ejemplo, mientras los artículos de vidrio se encuentran sobre la cinta transportadora. Este paso puede incluir pulimento a la llama de los lados y las acanaladuras en la parte superior de, por ejemplo, una botella de vidrio. El segundo paso puede incluir pulir a la llama los fondos de los artículos de vidrio. Esto puede hacerse levantando los artículos de vidrio de la cinta transportadora y pasándolos sobre una llama. El pulimento a la llama que incluye este segundo paso puede eliminar defectos en, por ejemplo, protuberancias (es decir, los pliegues en el fondo de una botella de vidrio).

Figura 3 ilustra los beneficios que pueden lograrse usando un paso de pulimento a la llama de acuerdo con una incorporación de la invención. Este gráfico se creó usando láminas de vidrio plano, dañadas con una aguja de diamante para inducir defectos de 50 micrones. Un juego de láminas se sometió a pulimento a la llama usando una llama de metano/oxígeno. Un segundo juego de láminas se sometió a pulimento a la llama usando una llama de acetileno/aire. Un tercer juego de láminas, las láminas de control, no se pulieron a la llama. Un cuarto juego de láminas no se rayó para inducir defectos ni se pulieron a la llama. Las láminas de vidrio se sometieron entonces a esfuerzo hasta romperse, y se registró el esfuerzo de fractura para cada una de las láminas de vidrio.

Figura 3 es un gráfico de Weibull que muestra los resultados de estos ensayos. La abscisa del gráfico es una medida del esfuerzo aplicado y la ordenada es una medida de la probabilidad de fractura. Las láminas pulidas a la llama resistieron aproximadamente tanto esfuerzo como las láminas sin defectos inducidos, y fueron superiores en dureza a las láminas de control. Las láminas pulidas con la llama de metano/oxígeno fueron ligeramente superiores en dureza a las pulidas con acetileno/aire y las láminas sin defectos inducidos. Las láminas pulidas con acetileno/aire fueron ligeramente inferiores en dureza a las láminas sin defectos inducidos.

En algunas incorporaciones de la invención, la temperatura de las botellas inmediatamente antes de ser sumergidas en un baño de sal puede ser entre, por ejemplo, 500 °C y 600 °C. En una incorporación alternativa de la invención, la temperatura de las botellas puede estar por encima del punto de recocido del vidrio. En todavía otra incorporación de la invención, las botellas pueden estar por lo menos alrededor de 25°C por encima del punto de recocido del vidrio. En otra incorporación, la temperatura de las botellas puede estar entre 510 °C y 590 °C. En todavía otra incorporación, la temperatura de las botellas puede estar entre, por ejemplo, 510 °C y 550 °C. En una incorporación ejemplar, la temperatura de las botellas inmediatamente antes de la inmersión en el baño de sal puede ser de alrededor de 540°C. El tiempo de inmersión puede ser más corto que los tiempos de inmersión del arte previo. La temperatura del baño de sal puede ser más alta que la temperatura de la botella. En una incorporación, la temperatura del baño de sal puede estar entre, por ejemplo, 550°C y 750°C. En una incorporación ejemplar, el baño de sal puede estar a una temperatura de aproximadamente 610 °C. En otra incorporación, la temperatura del baño de sal puede estar a alrededor de 600°C. Como ya se discutió, el arte previo requiere típicamente una inmersión durante entre ½ hora a 4 horas. En el paso 320, sin embargo, las botellas pueden estar inmersas durante menos de un minuto. Preferiblemente, las botellas pueden sumergirse en el baño de sal durante entre 0.5 segundos y 30 segundos. En otra incorporación, las botellas pueden sumergirse en el baño de sal durante entre alrededor de 3 segundos y 5 segundos. En otra incorporación preferida, las botellas pueden sumergirse durante menos de 10 segundos.

En una incorporación, el baño de sal fundida puede ser un baño de sal de potasio con un punto de fusión por encima de la temperatura del túnel de endurecimiento, usada durante el paso de tratamiento térmico 330. Una composición preferida para el baño de sal fundida es 45 mol% de nitrato de potasio (KNO_3) y 55 mol% de cloruro de potasio (KCl). Esta composición puede ser líquida a una temperatura de entre 550°C a 750°C, permitiendo así un recubrimiento uniforme de las botellas sumergidas en el baño mantenido en este margen de temperatura.

Esta composición es semi-sólida a una temperatura de alrededor de 520°C, permitiéndole así a la sal permanecer en su sitio como un recubrimiento uniforme en términos generales en la botella durante el paso de tratamiento térmico 330, el cual permite un endurecimiento uniforme en términos generales e impide la acumulación de sal en el túnel de endurecimiento. Otras composiciones apropiadas de baño de sal pueden determinarse por las personas de habilidades ordinarias en arte usando diagramas de fases y experimentación rutinaria. Por ejemplo, otras composiciones apropiadas de baño de sal pueden incluir $\text{KCl/KNO}_3/\text{K}_2\text{SO}_4$. En general, la composición de baño de sal es preferiblemente tal que el baño sea líquido a una temperatura de alrededor de 50°C por encima del punto de recocido del vidrio, y sólido o semi-sólido a la temperatura del túnel de endurecimiento.

Como se ilustra en Figura 4, la dureza del vidrio luego del proceso de endurecimiento depende de la temperatura y el tiempo en que se trata el vidrio. Por lo tanto, hay que transar, cuando se realizan cualesquiera métodos de endurecimiento de vidrio. Por ejemplo, cuando se endurece vidrio a una temperatura inferior, el vidrio puede no volverse tan fuerte como lo sería si el vidrio se tratara a una temperatura elevada tal como, por ejemplo, la temperatura de recocido del vidrio. No obstante, cuando se trata vidrio a una temperatura más elevada, la dureza máxima del vidrio varía más dramáticamente con el tiempo y, por consiguiente, puede requerirse ajustar las tolerancias en la forma correspondiente.

Por lo tanto, se contempla que la reacción de intercambio iónico pueda ocurrir en o por debajo del punto de recocido, a condición de que la temperatura se mantenga durante un tiempo menor que, o igual a, alrededor de 15 a 20 minutos. No obstante, debido a que tanto la reacción de intercambio iónico como el relajamiento, que ocurre en o por encima del punto de recocido, son procesos dinámicos, puede conseguirse una desviación significativa de esta regla general. Por consiguiente, la invención no debería considerarse limitada por cualquier temperatura particular durante cualquier tiempo particular.

El tiempo y temperatura del paso de tratamiento térmico puede ajustarse dependiendo de los requerimientos del equipo de producción, usándose mayores temperaturas y menores tiempos, cuando sea necesario, para una producción más rápida, y empleándose tiempos más prolongados de tratamiento térmico para incrementar aún más la dureza del vidrio tratado. En otra incorporación, el artículo de vidrio se mantiene a la temperatura del punto de deformación durante tiempos en el margen de 5 a 30 minutos. Aumentar el tiempo de exposición a estas temperaturas puede resultar en durezas decrecientes del artículo de vidrio. A medida que aumenta el tiempo de exposición a cualquier temperatura, la dureza del artículo de vidrio puede incrementarse gradualmente a un valor máximo y, luego, puede decrecer. Este tiempo de dureza máxima disminuye con incrementos de temperatura.

21

Las botellas pueden someterse entonces a tratamiento térmico 330 en un túnel de endurecimiento. Este tratamiento térmico puede acelerar el proceso de intercambio iónico. La temperatura del túnel de endurecimiento es preferiblemente menos de o aproximadamente igual a 150°C menos del punto de deformación del vidrio. Más preferiblemente, la temperatura del túnel de endurecimiento puede fijarse entre alrededor de 130°C por debajo del punto de deformación del vidrio. En una incorporación, la temperatura del túnel de endurecimiento es aproximadamente más de 30 °C por debajo de la temperatura del punto de deformación del vidrio. Alternativamente, la temperatura del túnel de endurecimiento es aproximadamente más de 10°C menos de la temperatura del punto de deformación del vidrio. En una incorporación, el vidrio puede permanecer en el túnel durante un tiempo entre 15 minutos y 55 minutos. Más preferiblemente, el vidrio puede permanecer en el túnel durante un tiempo entre 20 y 50 minutos. En algunas incorporaciones, dependiendo del tipo de vidrio usado, el vidrio puede permanecer en el túnel de endurecimiento por una duración de alrededor de 30 minutos. Puede necesitarse procesar botellas más grandes a velocidades más bajas y, por lo tanto, pueden estar en el túnel durante períodos de tiempo más prolongados. Puesto que pueden estar expuestas durante un período de tiempo más prolongado, puede necesitarse reducir la temperatura para optimizar el proceso de endurecimiento. No obstante, la duración de la reacción de intercambio iónico puede ser más o menos de esa, dependiendo de la temperatura seleccionada, como se describe anteriormente con referencia a Figura 3. Luego del tratamiento térmico 330, las botellas pueden enfriarse 340, y retirarse la sal 350 en la misma forma que ya se describió. Como se expondrá con detalles adicionales más adelante con referencia a Figura 10, el vidrio puede enfriarse lentamente en el túnel.

En un método ejemplar de acuerdo con y en una incorporación de la invención, artículos de vidrio formados emergen del proceso de formación de vidrio a una temperatura de aproximadamente 650°C. La temperatura puede ser mayor o menor, dependiendo de los procesos y materiales particulares usados, el diseño de la botella y el espesor de la pared. En una incorporación, una cantidad mínima de un recubrimiento de óxido de estaño en la zona caliente puede aplicarse al artículo de vidrio con un espesor de recubrimiento de cualquiera de entre, por ejemplo, $2 \times 10^{-9} \text{m}$ y $4,5 \times 10^{-9} \text{m}$ (20 y 45 ctu (unidades de espesor de recubrimiento)). La aplicación del recubrimiento de óxido de estaño puede formar una textura en la superficie del vidrio para permitir que el recubrimiento de la zona enfriamiento, aplicada más tarde, se adhiera a la superficie de la botella de vidrio. La unidad de espesor del recubrimiento asociada con una ctu de óxido de estaño es alrededor de $4 \times 10^{-10} \text{m}$ (4 angstroms). Este recubrimiento puede aplicarse usando cualquier método conocido en las artes de manufactura de vidrio, típicamente en un sitio entre la formación de la botella y la entrada del túnel. Alternativamente, el recubrimiento de óxido de estaño puede aplicarse antes del pulimento a la llama de las botellas, si se usa pulimento a la llama.

22

Luego de depositar el recubrimiento de óxido de estaño, el artículo de vidrio cubierto con óxido de estaño, en algunas incorporaciones, puede pulirse a la llama para fundir y corregir cualesquiera imperfecciones superficiales en el vidrio. Alternativamente, puede emplearse cualquier velocidad aceptable de pulimento a la llama. El pulimento a la llama puede aumentar asimismo la temperatura del artículo de vidrio a alrededor de 25°C por encima del punto de recocido del vidrio, o incluso más en algunas situaciones. En otra incorporación de la invención, las botellas no se recubren con el óxido de estaño. En algunas incorporaciones, después del pulimento a la llama y la deposición del recubrimiento de óxido de estaño, la temperatura de la botella puede ser superior a 550°C.

El endurecimiento químico puede ocurrir directamente luego de aplicar el recubrimiento de óxido de estaño o, alternativamente, después del pulimento a la llama. Para efectuar el endurecimiento químico, el artículo puede sumergirse en un baño de sal. En una incorporación, las botellas se sumergen en, por ejemplo, un baño de sal 50% KNO₃/50% KCl que está a una temperatura de 610°C durante alrededor de 1 segundo. Luego de la breve inmersión en el baño de sal, las botellas pueden transferirse a un túnel de endurecimiento que está a una temperatura de, por ejemplo, entre 480°C y 530°C. En otra incorporación, las botellas pueden ponerse en un túnel de endurecimiento, siendo la temperatura del túnel entre, por ejemplo, 490 °C y 520 °C. En incorporaciones alternativas, el túnel de endurecimiento puede tener una temperatura de punto de ajuste entre alrededor de 150°C menos del punto de deformación del vidrio y entre alrededor del punto de deformación del vidrio. La temperatura del artículo endurecido puede reducirse en una sección de enfriamiento del túnel durante aproximadamente 25 minutos a 90°C. Después del enfriamiento, el artículo de vidrio se sumerge a continuación en un baño de agua a 90°C durante una duración pre-determinada para eliminar el exceso de sal. En una incorporación, el tiempo pre-determinado puede ser, por ejemplo, 6 segundos para eliminar el exceso de sal. A continuación puede eliminarse el exceso de agua utilizando, por ejemplo, una cortina de aire.

Un recubrimiento de zona de enfriamiento tal como, por ejemplo, un recubrimiento de estearato o polietileno puede aplicarse al artículo caliente. Otros recubrimientos de zona de enfriamiento pueden incluir agregar un recubrimiento de zona de enfriamiento a baja temperatura tal como una cera de silicona, polietileno, alcohol polivinílico, ácido esteárico, o ácido oleico, o cualquier recubrimiento de zona de enfriamiento conocido por aquellos en el arte de la fabricación de botellas para proporcionar lubricidad y evitar el rayado de la botella al pasar las líneas de inspección y llenado. El artículo recubierto puede transferirse entonces a una línea de decoración para aplicar un recubrimiento decorativo orgánico de baja temperatura. En una incorporación usando un recubrimiento de polietileno, es posible que no se requiera que el recubrimiento cure.

27

En una incorporación, puede aplicarse a la superficie del artículo de vidrio un recubrimiento protector, resistente al rayado. En una incorporación alternativa, puede aplicarse un recubrimiento pos-terminado luego de un proceso de lavado cáustico antes del proceso de envasado de la botella. Este recubrimiento pos-terminado puede ser, por ejemplo, un recubrimiento de polietileno. En el caso de botellas recargables, estos recubrimientos pueden aplicarse después de cada ciclo de lavado cáustico. Un ejemplo de un recubrimiento de botella aceptable que puede utilizarse como un recubrimiento pos-acabado es el Recubrimiento Anti-Rayaduras Tegoglas 3000+ ofrecido para venta por Atofina.

Debe anotarse que la mayor dureza del vidrio en botellas manufacturadas usando las técnicas descritas aquí puede permitir que se emplee menos vidrio, conservando al mismo tiempo una dureza equivalente de la botella. Por ejemplo, usando un modelo por computador, botellas que pesan 170 gramos, manufacturadas empleando métodos del arte previo, pueden reducirse a 110 gramos, conservando simultáneamente la dureza de las botellas. Debe anotarse además que pueden mejorarse los métodos superiores de endurecimiento de la presente invención, y reducirse aún más el peso de la botella diseñando botellas que aprovechen las características de alta dureza de las superficies exteriores de las botellas elaboradas por estos métodos. Pueden diseñarse botellas para sacar provecho de estas características usando modelamiento por computador, por ejemplo, métodos de análisis de elementos finitos conocidos por los expertos en el arte.

Figura 5 es un flujograma de un método de acuerdo con una incorporación alternativa de la invención. Los pasos de formación de la botella 210 pueden realizarse como ya se describió en la sección de antecedentes. Inmediatamente después de que se ha formado una botella, su temperatura está típicamente por encima del puede tener una temperatura de aproximadamente 600°C. El proceso de formación de la botella acarrea frecuentemente defectos del vidrio, en general por choque térmico por el contacto con un material más frío tal como un molde o una placa pasiva. Estos defectos pueden ser concentradores de esfuerzos y constituyen a menudo la causa de la baja dureza en las botellas de vidrio.

La botella puede pulirse entonces a la llama 220 en una manera similar a la ya descrita con respecto a los métodos de inmersión en baño de sal. El pulimento a la llama puede realizarse por cualquier método conocido en el arte. Por ejemplo, el pulimento a la llama puede llevarse a cabo pasando la botella a lo largo de una serie de toberas que despiden un gas combustible, por ejemplo, aire-metano, oxi-metano, aire-acetileno, u oxi-acetileno. Pueden agregarse otros componentes tales como humedad a la corriente de la llama para acelerar el proceso de suavizado de los defectos.

El pulimento a la llama es útil para realizar cualquiera de los dos o ambos de los dos objetivos: (1) corregir los defectos superficiales en la superficie del vidrio, y (2) aumentar la temperatura superficial del vidrio a una temperatura que puede aumentarse más allá del punto de recocido, minimizando así cualquier rotura durante el subsiguiente proceso de pulverización descrito a continuación.

El pulimento a la llama 220 puede efectuarse aplicando la llama a la botella durante 0.1-10 segundos, preferiblemente desde 0.1-5 segundos. Muy preferiblemente, la llama se pone en contacto con la superficie de la botella durante un tiempo suficiente para hacer que cualesquiera grietas filosas se fundan y se redondeen. El paso de pulimento a la llama 220 puede aumentar la temperatura superficial de la botella bien por encima del punto de recocido del vidrio. En una incorporación, las botellas pueden calentarse, por ejemplo, a una temperatura por encima de 650°C. Alternativamente, el pulimento a la llama 220 puede aumentar la temperatura superficial de las botellas a entre 550°C y 650°C. Los beneficios del pulimento a la llama ya se han descrito con referencia Figura 3.

En incorporaciones alternativas de métodos inmersión, pulverización, u otros métodos de aplicación de sales, en lugar de, o adicional al, pulimento a la llama, un método de la invención puede utilizar calentamiento superficial con microondas para corregir defectos en el vidrio, para introducir esfuerzo residual superficial controlado, para acelerar el endurecimiento con intercambio iónico luego de que se ha rociado una sal, para endurecer por desalcalinización mediante un compuesto de sulfato de amonio aplicado por pulverización, y/o aumentar la temperatura superficial para acelerar un proceso de endurecimiento subsiguiente de intercambio iónico. El calentamiento de la superficie del vidrio por irradiación de microondas puede facilitarse por la aplicación de un recubrimiento sensible a microondas a la superficie del artículo de vidrio. Particularmente útil en reacciones de intercambio iónico es un recubrimiento sensible a microondas, que contiene también iones de potasio intercambiables.

En una incorporación de la invención, las botellas pueden rociarse entonces 230 con una solución de sal, mientras la temperatura superficial de la botella es mayor que la temperatura de recocido. En un ejemplo, las botellas pueden tener una temperatura superficial de entre alrededor de 550°C y 650°C cuando la temperatura de recocido está alrededor de 550°C. Preferiblemente, la temperatura superficial del vidrio es lo suficientemente caliente para que la pulverización de la solución de sal no enfríe el vidrio por debajo del punto de deformación (el punto de deformación puede ser, por ejemplo, 530°C). Preferiblemente, el disolvente se evapora antes de, o inmediatamente, en contacto con la superficie de la botella. Un margen preferido de temperatura es mayor que alrededor de 50°C por encima del punto de recocido del vidrio. Un margen alternativo de temperatura es mayor que alrededor de 50°C por encima del punto de deformación del vidrio. En todavía otra incorporación alternativa, la temperatura de la superficie del vidrio es cualquier temperatura a la cual el paso de pulverización no resulta en inducir defectos en el artículo de vidrio.

La solución de sales puede ser cualquier solución conocida por aquellas personas expertas en el arte por ser útiles en el endurecimiento de vidrio con intercambio iónico. Una solución de sales preferida es una solución acuosa con 50% en peso de fosfato de potasio (K_3PO_4 , anhidro). Esta solución es preferida porque una solución de 50% en peso de fosfato de potasio es obtenible a la temperatura de la sal; por consiguiente, sería innecesario calentar la solución. No obstante, una solución de 62% en peso de fosfato de potasio puede lograrse a alrededor de $50^{\circ}C$, y tal solución puede usarse igualmente en la invención. Alternativamente, la solución de sales puede ser 45% en peso de fosfato de potasio, 10% en peso de fosfato de sodio (Na_3PO_4), y el resto puede ser agua. En otra incorporación, la solución de sales comprende una mezcla de sulfato de potasio (K_2SO_4), cloruro de potasio (KCl), y nitrato de potasio (KNO_3).

En una incorporación alternativa, las botellas pueden rociarse a la llama en lugar de rociarse de una manera convencional. En la incorporación del rociado a la llama, una sal en polvo, por ejemplo, sal de fosfato de potasio, puede pulverizarse sobre la superficie de las botellas. Usando una incorporación de pulverización a la llama de acuerdo con una incorporación de la invención, se contempla que la cinética de rociado puede aumentarse y reducirse la rotura con el método de rociado a la llama, porque este método no requiere que el calor de la botella evapore el agua en la gotícula atomizada. La sal en polvo puede fundirse en una llama para formar un rociado atomizado fundido, fino. En una incorporación alternativa, en lugar de la sal en polvo, el rociado a la llama puede usar una solución. La llama puede ser cualquier llama conocida por aquellas personas expertas en el arte, por ejemplo, metano, oxi-metano, acetileno, oxi-acetileno o hidrógeno. Ejemplos de dispositivos de rociado a la llama que pueden ser útiles para uso en la presente invención incluyen dispositivos divulgados y mencionados en las Patentes de los Estados Unidos No. 4,674,683 y 5,297,733, o cualquier otro dispositivo de rociado a la llama conocido por las personas expertas en el arte.

En todavía otra incorporación alternativa, las botellas pueden rociarse electrostáticamente. En esta incorporación, se aplica un potencial eléctrico al pulverizador, por ejemplo, un potencial negativo, y la botella se conecta a tierra. Pequeñísimas gotas de solución de sales o sales fundidas se cargan negativamente y se atraen a la botella neutra, proporcionando así un recubrimiento uniforme a la botella. Ejemplos de dispositivos de rociado electrostático que pueden ser útiles para uso en la presente invención incluyen dispositivos divulgados y mencionados en las Patentes de los Estados Unidos No. 5,759,271 y 5,704,554, o cualquier otro dispositivo de rociado electrostático conocido por las personas expertas en el arte.

Como en los métodos de inmersión descritos previamente, las botellas rociadas, pulidas a la llama, pueden someterse entonces a tratamiento térmico 240 en un túnel de endurecimiento o cualquier otro entorno apropiado, tal como un horno. Preferiblemente, el tratamiento térmico se hace a una temperatura menor que el punto de deformación del vidrio. Por ejemplo, si el punto de deformación es 530°C, el tratamiento térmico en el túnel de endurecimiento puede estar a una temperatura de punto de ajuste de 510°C durante 20 a 25 minutos. Como otro ejemplo, el tratamiento térmico en el túnel de endurecimiento puede ser 520°C durante 15 minutos. No obstante, otras incorporaciones incluyen tratamiento térmico a una temperatura mayor de 80°C por debajo del punto de deformación del vidrio o tratamiento térmico a una temperatura mayor que el punto de deformación del vidrio. En una incorporación preferida, el túnel de endurecimiento puede tener una temperatura entre alrededor de 150°C por debajo del punto de deformación; más preferiblemente, entre alrededor de 130°C por debajo de la temperatura del punto de deformación y entre alrededor de la temperatura del punto de deformación del vidrio. En cada una de estas incorporaciones, como se discute con referencia a Figura 4, hay un equilibrio que tiene que lograrse entre acelerar la reacción de intercambio iónico, que ocurre a temperaturas más elevadas, y evitar el relajamiento de la superficie del vidrio, lo cual se obtiene mejor con temperaturas más bajas. Por ejemplo, en el punto de recocido, el relajamiento de la superficie del vidrio ocurre en aproximadamente 15 minutos.

En una incorporación preferida, la temperatura del tratamiento térmico es menor que el punto de fusión de la sal que se roció sobre la superficie de las botellas, con el fin de evitar que la sal escurra por las caras de la botella. Esto impide una distribución desigual de la sal en la superficie de la botella y, por consiguiente, impide un endurecimiento desigual, y evita además la acumulación de las sales dentro del túnel. La aplicación de rociado acuoso de la sal forma un recubrimiento persistente sobre la botella de vidrio, que no se elimina fácilmente por contacto abrasivo. Una vez las botellas se han sometido a tratamiento térmico 240, se enfrían 250 y se lavan con agua 260 para eliminar el residuo de sal residual. Otro procesamiento adicional puede ser la aplicación de recubrimientos decorativos y la aplicación de segundos recubrimientos protectores, como ya se describió.

Figura 6 es un gráfico de columnas que compara los beneficios de varios métodos de endurecimiento de vidrio, de acuerdo con una incorporación de la invención. Como es evidente en el gráfico de Figura 6, el uso de un método de intercambio iónico, incluyendo el pulimento a la llama, puede producir vidrio con una dureza mayor que los métodos de intercambio iónico y pulimento a la llama, solos. Los experimentos llevados a cabo para obtener este gráfico se describe con más detalle a continuación en Ejemplo 12.

27

Figura 7 es una vista en planta de un sistema de endurecimiento de vidrio 700 de acuerdo con una incorporación de la invención. La máquina formadora de vidrio 712 recibe las materias primas para elaborar un tipo particular de vidrio por la entrada/carga 711. La máquina formadora de vidrio 712 puede configurarse para procesar gotas o bulbos individuales de vidrio en artículos de vidrio formados, como se describe en los antecedentes. Artículos de vidrio formados emergen de la máquina formadora en las formas de, por ejemplo, botellas 701. En la misma manera pueden formarse otros artículos de vidrio, tales como, por ejemplo, potes, jarras y vasos, para mencionar unos cuantos ejemplos.

Luego que las botellas 701 se extraen de la máquina formadora 712, pueden monitorearse, y las botellas defectuosas pueden descartarse por la salida/descarga 713. Después de una inspección inicial, las botellas pueden recubrirse con un recubrimiento en 721. La aplicación del recubrimiento en 721 puede incluir, por ejemplo, la aplicación de un recubrimiento de óxido de estaño. El recubrimiento de óxido de estaño puede aplicarse en un espesor de, por ejemplo, entre alrededor de 2×10^{-9} m y $4,5 \times 10^{-9}$ m (20 y 45 ctu). En algunas incorporaciones, el recubrimiento de las botellas 701 es opcional. En todavía otra incorporación, las botellas 701 pueden pulirse a la llama antes de aplicar el recubrimiento de óxido de estaño en 721.

Una vez concluido el recubrimiento de las botellas 721, las botellas pueden pasarse por una rueda de transferencia de centro 722 a la cinta transportadora transversal 730. En la cinta transportadora transversal 730, las botellas 701 pueden pulirse a la llama usando medios de pulimento a la llama 731. Los medios de pulimento a la llama 731 pueden ser cualquier tipo de aparato de pulimento a la llama, que puede configurarse para utilizarse en la línea de manufactura industrial. El pulimento a la llama de las botellas es opcional, pero en algunas incorporaciones puede preferirse debido a los efectos potencialmente benéficos que el pulimento a la llama tiene sobre la dureza del producto final de vidrio. Se ha descubierto que el pulimento a la llama es especialmente beneficioso para botellas con grandes defectos, que tienden a debilitar el artículo de vidrio. El pulimento a la llama puede disminuir sustancialmente el porcentaje de rotura porque el pulimento a la llama elimina estos defectos grandes, endureciendo así las botellas que tienen más tendencia a romperse debido a las imperfecciones, como ya se describió. En algunas incorporaciones, las botellas no necesitan que se pulan a la llama los lados. Por ejemplo, es posible que las botellas de cerveza no necesiten tener pulidos sus lados en todas las incorporaciones de la invención. Por lo tanto una decisión de si pulir o no una botella a la llama puede depender del tipo de botella que se está puliendo.

Una vez que las botellas se han pulido a la llama usando un aparato de pulimento a la llama 731, las botellas pueden disponerse frente al túnel, de modo que un medio de traslado del artículo de vidrio 741, tal como, por ejemplo, un brazo de una máquina robótica, ilustrado por círculos 741 pueda recoger las botellas de vidrio de un área de operaciones frente al túnel, y sumergirlas en el baño de sal 751.

Alternativamente, el baño de sal 751 puede reemplazarse por un mecanismo para rociar las botellas con una solución de sales o, alternatively, un medio para rociar la botella a la llama. En una incorporación alternativa, antes de sumergirlas en la solución de sales, las botellas de vidrio 701 pueden desplazarse sobre medios opcionales de pulimento a la llama 732, de manera que puedan pulirse a la llama los fondos de las botellas 701. Las botellas pueden pulirse a la llama a cualquier velocidad aceptable de pulimento a la llama.

Después de que las botellas se han pulido a la llama usando medios opcionales de pulimento a la llama 732 y se han sumergido en el baño de sal 751, las botellas pueden ponerse en el túnel de endurecimiento 760. En una incorporación de la invención, el túnel de endurecimiento puede tener una sección de endurecimiento 761 y una sección de enfriamiento 762. Alternativamente, puede haber más de una sección de endurecimiento 761, y más de una sección de enfriamiento 762. Una configuración ejemplar de túnel de recocido se ilustra en Figura 8A. En esta incorporación, hay seis secciones de recocido y tres secciones de enfriamiento. El túnel de recocido en Figura 8A se usó para efectuar pruebas de comparación, como se describe con respecto a Ejemplo 11, discutido más adelante, el túnel tradicional de recocido ilustrado en Figura 8A puede incluir una primera zona con una temperatura de punto de ajuste de 555°C. Un artículo de vidrio puede permanecer en cada zona durante, por ejemplo, tres minutos. Una segunda zona puede tener una temperatura de punto de ajuste de 550°C. Una tercera zona puede tener una temperatura de punto de ajuste de, por ejemplo, 540°C. Una cuarta zona puede tener una temperatura de punto de ajuste de alrededor de 500°C. Una quinta zona puede tener una temperatura de punto de ajuste de 460°C. Una sexta zona puede tener una temperatura de punto de ajuste de 430°C. La séptima, octava, y novena zonas pueden tener temperaturas de punto de ajuste de 320°C, 200°C y 130°C, respectivamente. Puede usarse cualquier perfil conocido de temperatura de recocido en comparar los efectos de mantener las temperaturas de punto de ajuste del túnel por debajo de la temperatura de los artículos de vidrio y, preferiblemente, entre alrededor de 150°C por debajo de la temperatura del punto de deformación del vidrio y entre alrededor de la temperatura del punto de deformación del vidrio. Más preferiblemente, la temperatura puede estar entre alrededor de 130°C menos de la temperatura del punto de deformación del vidrio y entre alrededor de la temperatura del punto de deformación del vidrio.

Un ejemplo de un túnel de endurecimiento se ilustra en Figura 8B. En esta incorporación, existen cinco secciones de endurecimiento y cuatro secciones de enfriamiento. Un túnel de endurecimiento puede incluir una primera, segunda, tercera, cuarta y quinta zona, cada una con una temperatura de punto de ajuste de alrededor de 500°C. Una sexta zona puede tener una temperatura de punto de ajuste de, por ejemplo, 470°C.

Las zonas séptima, octava y novena pueden tener temperaturas de punto de ajuste de, por ejemplo, alrededor de 320°C, 200°C y 130°C, respectivamente. Pueden utilizarse otros perfiles de temperatura de endurecimiento en conexión con los métodos de la presente invención.

Se realizó un número de ensayos usando un entorno de fábrica simulado. Con el fin de simular la línea de producción, luego de haberse formado en la máquina formadora 712, las botellas se pre-calentaron. En un ejemplo, una botella de 200 mL se trató a la llama a 0,101 m/s (4" por segundo), se pre-calentó a 500°C durante cinco minutos, se sumergió en un baño de sal a 615°C, y se endureció en un túnel 760 durante 20 minutos a 500°C. La temperatura media de esta botella antes de este tratamiento era de 501 °C y, después de este tratamiento, era de 451°C. En otro ejemplo, una botella de 200 mL se pulió a la llama a 0,101 m/s (4" por segundo), y se precalentó durante cinco minutos a 590°C. La temperatura superficial de la botella antes de los tratamientos era de 501°C y, luego del tratamiento, era de 525°C. En otro ejemplo, una botella de 200mL se pulió a la llama a 0,101 m/s (4" por segundo), se pre-calentó a una temperatura de 500°C durante cinco minutos y se sumergió en un baño de sal, estando el baño de sal a una temperatura de 615°C. La temperatura de la botella antes de este tratamiento era 496°C, y la temperatura luego de este tratamiento era 489°C. En todavía otro ejemplo, una botella de 200 mL se pulió a la llama a 0,101 m/s (4" por segundo), y se pre-calentó a una temperatura de 500°C. La temperatura de la botella antes del tratamiento era 494°C y, luego del tratamiento, la temperatura de la botella era 463°C. En todavía otro ejemplo, una botella de 200 mL se pulió únicamente a la llama a 0,101 m/s (4" por segundo). La temperatura de la botella antes del pulimento a la llama era 500°C y la temperatura luego del pulimento a la llama era 471°C. En otro ejemplo, una botella de 200 mL se pulió a la llama a una velocidad de 0,101 m/s (4" por segundo), se pre-calentó a una temperatura de 500°C y se endureció en un túnel 760 durante 20 minutos a 500°C. La temperatura de la botella antes de este tratamiento era 492°C y, luego del tratamiento, era 452°C. Todas las temperaturas ya mencionadas son temperaturas medias de la botella, basadas en mediciones tomadas de por lo menos tres sitios en la botella.

Un proceso opcional de eliminación de sal en tres pasos (donde cada uno de los pasos puede usarse solo o en combinación con cualquiera de los otros pasos) puede comenzar con un primer paso de enjuague por rociado después de que las botellas salen del túnel 760. Una vez rociadas las botellas 701, pueden moverse por los brazos de la máquina 761 y sumergirse en un baño de agua caliente para disolver cualquier sal que quede en las botellas 701. En una incorporación, luego de sumergirse, las botellas 701 pueden enjuagarse nuevamente por rociado para eliminar cualquier resto de sal. Una vez realizados los pasos opcionales de enjuague, las botellas pueden secarse con, por ejemplo, un chorro de aire. Una vez secadas, las botellas 701 pueden extraerse por la cinta transportadora 790 a una máquina de post-recubrimiento (no ilustrada).

Figura 9 es una vista en perspectiva de un mecanismo para sumergir botellas en un sistema para endurecer botellas de acuerdo con un aspecto de la invención. Un brazo mecánico 741 puede configurarse para mover, por ejemplo, dos hileras de botellas 701 usando elementos de agarre 742. El brazo mecánico puede entonces sumergir las dos hileras de botellas 701 en el baño de sal 751. Las botellas 701 pueden sumergirse en un baño de sal durante un período de entre, por ejemplo, un minuto o menos. Alternativamente, las botellas pueden sumergirse durante un tiempo entre alrededor de 0.5 segundos y entre alrededor de 30 segundos. Preferiblemente, las botellas pueden sumergirse durante un tiempo entre alrededor de 3 segundos y 5 segundos. En todavía otra incorporación preferida, las botellas pueden sumergirse durante un tiempo menos de alrededor de 10 segundos. Una vez transcurrido un tiempo pre-determinado, el brazo mecánico 741 puede retirar las botellas 701 del baño de sal 751. En una incorporación de la invención, los fondos de las botellas 701 pueden pulirse a la llama. En una incorporación alternativa, los fondos de las botellas 701 no se pulen a la llama.

Figura 10 es una vista en perspectiva de un mecanismo para enjuagar botellas 770 en un sistema para endurecer botellas de acuerdo con un aspecto de la invención. El sistema para enjuagar botellas 770 puede incluir un brazo mecánico 771, con un miembro de agarre 772. En una incorporación de la invención, el miembro de agarre 772 puede configurarse para agarrar dos hileras de botellas 701 y enjuagarlas en un baño de agua caliente. En una incorporación, el agua en el tanque de enjuagado 780 puede estar a una temperatura de, por ejemplo, 90 °C. El agua en el tanque de enjuagado 780 puede estar a cualquier temperatura cerca de la temperatura de las botellas cuando salen del túnel 760, como ya se describió. Luego de enjuagar las botellas en el tanque de enjuagado 780 durante un período de tiempo pre-determinado, el brazo mecánico 771 puede depositar las botellas enjuagadas 701 sobre una cinta transportadora 781 para manejo posterior.

En un experimento utilizando todos los procesos de endurecimiento ya aludidos, excepto por el proceso químico de intercambio iónico, se tomó la temperatura media de cinco botellas en varios puntos en el sistema. Las temperaturas de las botellas de vidrio se tomaron en las siguientes etapas del proceso: el bulbo de vidrio ("A"), blanco de vidrio ("B"), desmoldeados ("**take outs**") ("C"), extremo de la máquina ("D"), antes del recubridor de zona caliente ("E"), después del recubridor de zona caliente ("F"), en la rueda de transferencia de centro ("G"), en la entrada del túnel ("H"), y al final del túnel ("I"). Como ya se mencionó, estas mediciones de temperatura se tomaron sin el pulimento a la llama en la cinta transportadora entre la máquina formadora 712 y la rueda de transferencia 722, o la rueda de transferencia 722 y la entrada del túnel ("H") o un proceso químico de intercambio iónico o el pulimento a la llama que se usa a la entrada del túnel ("I").

31

Los resultados representan un promedio de cinco botellas con las capacidades de botella de 200 mL, una botella de 300 mL, una botella de 330 mL, una botella de 350 mL, y una botella de 1 L. Los resultados para estas diferentes capacidades de botella en cada uno de los diferentes sitios se ilustran en Tabla 1.

Punto	200 mL (°C)	300 mL (°C)	330 mL (°C)	350 mL (°C)	1 L (°C)
A	1030.5	1007.3	1038.8	1016.8	1016.4
B	796.5	740.3	804.7	749.1	776.4
C	687.4	634.1	665.6	657.4	622.1
D	683.4	618.8	614.8	636.2	605.0
E	679.2	618.7	638.5	620.6	604.5
F	673.9	615.3	621.2	630.8	594.4
G	637.4	592.8	581.8	570.8	578.0
H	605.3	579.3	561.9	570.9	571.4
I	172.5	147.4	179.3	145.6	176.4

TABLA 1

La botella de 200 mL tuvo una velocidad de enfriamiento en la zona de enfriamiento por pulgada °C de 0.38. La velocidad de la cinta transportadora entre la máquina formadora 712 y la rueda de transferencia 722 era de 0,86 m/s (34" por segundo). La velocidad de la cinta transportadora entre la rueda de transferencia 722 y la entrada del túnel era de 0,66 m/s (26" por segundo). La botella de 300 mL tuvo una velocidad de enfriamiento en la zona de enfriamiento por pulgada °C de 0.29. La velocidad de la cinta transportadora entre la máquina formadora 712 y la rueda de transferencia 722 era 0,53 m/s (21" por segundo). La velocidad de la cinta transportadora entre la rueda de transferencia 722 y la entrada del túnel era de 0,40 m/s (16" por segundo). La botella de 330 mL tuvo una velocidad de enfriamiento en la zona de enfriamiento por pulgada °C de 0.40. La velocidad de la cinta transportadora entre la máquina formadora 712 y la rueda de transferencia 722 era 0,86 m/s (34" por segundo). La velocidad de la cinta transportadora entre la rueda de transferencia 722 y la entrada del túnel era 0,63 m/s (25" por segundo). La botella de 350 mL tuvo una velocidad de enfriamiento en la zona de enfriamiento por pulgada °C de 0.35. La velocidad de la cinta transportadora entre la máquina formadora 712 y la rueda de transferencia 722 era 0,55 m/s (22" por segundo). La velocidad de la cinta transportadora entre la rueda de transferencia 722 y la entrada del túnel era 0,40 m/s (16" por segundo). La botella de 1 L tuvo una velocidad de enfriamiento en la zona de enfriamiento por pulgada °C de 0.37.

32

La velocidad de la cinta transportadora entre la máquina formadora 712 y la rueda de transferencia 722 era 0,38 m/s (15" por segundo). La velocidad de la cinta transportadora entre la rueda de transferencia 722 y la entrada del túnel era 0,27 m/s (11" por segundo).

Una ventaja de emplear el sistema ya mencionado es que no hay necesidad de modificación sustancial a las líneas de producción para montar una instalación de manufactura para fabricar artículos de vidrio usando los métodos de la presente invención. Por ejemplo, con la adición de los medios de traslado de botellas, así como, por ejemplo, un baño de sal o medios de rociado, pueden utilizarse muchas de las características de la presente invención. Adicionalmente, puede usarse un túnel de recocido como un túnel de endurecimiento simplemente modificando las temperaturas dentro del túnel. Finalmente, usando la invención, se puede fabricar vidrio selectivamente usando cualquiera de los métodos de recocido o los métodos de la presente invención, dependiendo de los requerimientos del vidrio a manufacturarse.

EJEMPLOS

Aquí se presenta un número de ejemplos usando varios métodos de acuerdo con la presente invención. Con el fin de simular condiciones en una línea de producción real, las botellas se pre-calentaron después de formarse en una máquina formadora y antes de sumergirse y ponerse en un horno. En implementaciones reales de la invención, se asume que el pre-calentamiento sería innecesario, y que las botellas pueden tener una temperatura media que se aproxime a la temperatura a la cual se pre-calentaron las botellas. Adicionalmente, en vez de utilizar un horno, puede usarse un túnel, como ya se describió. Las temperaturas mencionadas aquí son temperaturas de punto de ajuste, a menos que se establezca lo contrario. Tabla 2 presenta los resultados de 10 ciclos de ensayo efectuados utilizando varios ajustes de temperatura del horno en asociación con la presente invención.

Ciclo	Capa SnO ₂ m (ctu)	Pulido a la Llamada	Pre-calentamiento		Temp. Baño de sal (°C)	Tiempo de Inmersión (s)	Temp. de Endurecimiento (°C)	Peso (g)	Presión de Estallido kPa	Control Presión de Estallido kPa	Delta kPa
			Tiempo (min.)	Temp. (°C)							
1	4,×10 ⁻⁹ (40)	Sí	1	510	600	1	520	3.0	5091,71	2942,03	2149,68
2	4,4×10 ⁻⁹ (40.4)	Sí	5	510	630	1	520	2.6	5084,82	2983,37	2101,45
3	4,16×10 ⁻⁹ (41.6)	No	5	550	615	1	500	1.5	4988,36	3052,27	1936,09
4	4,02×10 ⁻⁹ (40.2)	Sí	5	510	600	1	480	7.2	5257,07	3334,76	1922,31
5	4,04×10 ⁻⁹ (40.4)	No	5	510	600	1	520	5.6	5236,4	3348,54	1887,86

32

6	4×10^{-9} (40)	No	1	550	615	1	500	1.5	4829,89	2942,03	1887,86
7	4×10^{-9} (40)	Sí	1	510	600	1	480	3.86	5064,15	3252,08	1812,07
8	$4,12 \times 10^{-9}$ (41.2)	Sí	5	510	600	1	520	5.2	5133,05	3417,44	1715,61
9	$4,1 \times 10^{-9}$ (41)	No	5	550	615	1	500	1.3	5071,04	3486,34	1584,7
10	$4,06 \times 10^{-9}$ (40.6)	No	5	550	615	1	500	1.3	4561,18	2990,26	1570,92

TABLA 2

El tipo de vidrio usado en elaborar las botellas empleadas en estos ejemplos fue vidrio de pedernal. Como observará una persona de habilidad ordinaria en el arte, variar el tipo de vidrio utilizado para elaborar artículos de vidrio empleando cualquiera de los métodos de acuerdo con las varias incorporaciones de la invención, puede requerir alguna optimización debido a características potencialmente diferentes del vidrio, tales como, por ejemplo diferentes temperaturas de recocido, diferentes temperaturas de puntos de deformación, y diferentes durezas resultantes. La composición del vidrio de pedernal usada en los siguientes ejemplos se resume en la siguiente Tabla 3.

COMPOSICIÓN DEL VIDRIO DE PEDERNAL	
ÓXIDOS	COMPOSICIÓN (%)
SiO ₂	72
Al ₂ O ₃	1.6
Fe ₂ O ₃	0.7
Na ₂ O	13
K ₂ O	0.86
MgO	0.20
CaO	10
SO ₃	0.21
BaO	0
Cr ₂ O ₃	0.0010
TiO ₂	0.019
SrO	0
Punto de Recocido	540°C

TABLA 3
EJEMPLO 1

En un primer ejemplo de acuerdo con una incorporación de la invención, se formaron cinco botellas en la máquina formadora y se recubrieron con un recubrimiento de óxido de estaño en la zona caliente. A continuación, las botellas se pulieron a la llama.

El recubrimiento de óxido de estaño tenía un espesor de 4×10^{-9} m (40 ctu). Para simular las condiciones, como podrían ocurrir en una línea real de producción, las botellas se pre-calentaron a una temperatura de 510 °C durante un minuto. Una vez pre-calentadas, las botellas se sumergieron en un baño de sal. El baño de sal consistía de 50/50 KCl/KNO₃ y se mantuvo a una temperatura de 600 °C. Las botellas se sumergieron entonces en el baño de sal durante 1 segundo. El peso promedio de la sal que se adhirió a las botellas fue de 3.0 gramos. La cantidad de sal que se adhiere a la botella es una función tanto de la temperatura del baño de sal como de la botella, antes de ponerla en el baño de sal. Luego de sumergidas, las botellas se sometieron a tratamiento térmico, lo cual permite que la reacción (es decir, el intercambio iónico entre los iones de sodio y los iones de potasio) tenga lugar más eficiente y más fácilmente. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno durante un tiempo de 20 minutos y a una temperatura de 520 °C. Este proceso se repitió tres veces más para construir un total de 20 botellas de vidrio endurecidas. Otras 20 botellas de control se fabricaron. Las 20 botellas de control se habían recocido usando un proceso de recocido del arte previo en un horno de recocido, pero no se sometieron a endurecimiento químico.

Estas cuarenta botellas se probaron entonces para determinar qué tanta presión interna podía aplicarse a las botellas antes de que estallaran. La presión media de estallido de las botellas endurecidas creadas usando las temperaturas ya mencionadas fue 5091,71 kPa (739 psi), por oposición a la presión media de estallido aplicada a las botellas de control de 2942,03 kPa (427 psi), lo que representa una diferencia de presión de estallido de 2149,68 kPa (312 psi). Estos resultados se ilustran generalmente en el gráfico de Weibull en Figura 11. La abscisa del gráfico de Figura 11 es una medida de la presión aplicada y la ordenada refleja la probabilidad de falla. Figura 11 muestra que las botellas endurecidas de acuerdo con un método de la invención fueron más fuertes que las endurecidas por métodos de recocido del arte previo.

EJEMPLO 2

En un segundo ejemplo de acuerdo con una incorporación de la invención, se formaron cinco botellas en la máquina formadora y se recubrieron con un recubrimiento de óxido de estaño en la zona caliente. Seguidamente las botellas se pulieron a la llama. El recubrimiento de óxido de estaño tenía un espesor de $4,04 \times 10^{-9}$ (40.4 ctu). Para simular las condiciones, como podrían ocurrir en una línea real de producción, las botellas se pre-calentaron a una temperatura de 510 °C durante cinco minutos. Una vez pre-calentadas, las botellas se sumergieron en un baño de sal. El baño de sal consistía de 50/50 KCl/KNO₃ y se mantuvo a una temperatura de 630 °C. Las botellas se sumergieron entonces en el baño de sal durante 1 segundo. El peso promedio de la sal que se adhirió a la botella fue de 2.6 gramos.

30

Usando Ejemplo 1 como base de comparación, uno puede ver que menos sal se adhirió a la superficie de la botella en este Ejemplo, porque la temperatura del baño de sal era más elevada que la usada en Ejemplo 1. Esta relación verifica que la cantidad de sal que se adhiere a la botella es una función de por lo menos la temperatura del baño de sal. Luego de sumergirlas, las botellas se sometieron a tratamiento térmico, lo cual permite que la reacción (es decir, el intercambio iónico entre los iones de sodio y los iones de potasio) tenga lugar más eficiente y más fácilmente. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno durante un tiempo de 20 minutos y a una temperatura de 520 °C. Este proceso se repitió tres veces más para construir un total de 20 botellas de vidrio endurecidas. Otras 20 botellas de control se fabricaron. Las 20 botellas de control se habían recocido usando un proceso de recocido del arte previo en un horno de recocido, pero no se habían sometido a endurecimiento químico.

Estas cuarenta botellas se ensayaron entonces para determinar qué tanta presión interna podía aplicarse en el interior de las botellas antes de que estallaran. La presión media de estallido de las botellas endurecidas, creadas usando las temperaturas ya mencionadas fue 5084,82 kPa (738 psi), por oposición a la presión media de estallido aplicada a las botellas de control de 2983,37 kPa (433 psi), representando una diferencia de presión de 2101,45 kPa (305 psi). Por lo tanto, este Ejemplo ilustra aún más las ventajas de usar un corto baño de sal seguido por un período de endurecimiento por calor en un horno. Estos resultados se ilustran generalmente en el gráfico de Weibull en Figura 12. Figura 12 muestra que las botellas endurecidas de acuerdo con un método de la invención eran más fuertes que las endurecidas por métodos de recocido del arte previo.

EJEMPLO 3

En un tercer ejemplo de acuerdo con una incorporación de la invención, se formaron cinco botellas en la máquina formadora y se recubrieron con un recubrimiento de óxido de estaño en la zona caliente. A continuación, las botellas se pulieron a la llama. El recubrimiento de óxido de estaño tenía un espesor de $4,16 \times 10^{-9}$ m (41.6 ctu). Para simular las condiciones como podrían ocurrir en una línea real de producción, las botellas se pre-calentaron a una temperatura de 550 °C durante cinco minutos. Una vez pre-calentadas, las botellas se sumergieron en un baño de sal. El baño de sal consistía de 50/50 KCl/KNO₃ y se mantuvo a una temperatura de 615 °C. Las botellas se sumergieron luego en el baño de sal durante 1 segundo. El peso promedio de la sal que se adhirió a la botella fue de 1.5 gramos. Usando Ejemplo 1 como base de comparación, uno puede observar que se adhirió menos sal a la superficie de la botella en este Ejemplo, porque la temperatura del baño de sal era más elevada que la usada en Ejemplo 1, y la temperatura de la botella fue también mayor que la temperatura de la botella usada en Ejemplo 1. Esta relación verifica que la cantidad de sal que se adhirió a la botella es una función tanto de la temperatura del baño de sal como de la temperatura de la botella, antes de ponerla en el baño de sal.

Luego de sumergirlas, las botellas se sometieron a tratamiento térmico, lo cual permite que la reacción (es decir, el intercambio iónico entre los iones de sodio y los iones de potasio) tenga lugar más eficiente y más fácilmente. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno durante un tiempo de 20 minutos y a una temperatura de 500 °C. Este proceso se repitió tres veces más para construir un total de 20 botellas de vidrio endurecidas. Se elaboraron además 20 botellas de control. Las 20 botellas de control se habían recocido usando un proceso de recocido del arte previo en un horno de recocido, pero no se habían sometido a endurecimiento químico.

Estas cuarenta botellas se ensayaron entonces para determinar qué tanta presión interna podía aplicarse dentro de las botellas antes de que estallaran. La presión media de estallido que las botellas crearon usando las temperaturas ya mencionadas fue 4988,36 kPa (724 psi), por oposición a la presión media d estallido aplicada a las botellas de control de 3052,27 kPa (443 psi), representando una diferencia de presión de estallido de 1936,09 kPa (281 psi). Por consiguiente, este Ejemplo ilustra aún más las ventajas de usar un corto baño de sal seguido por un período de endurecimiento por calor en un horno. Estos resultados se ilustran generalmente en el gráfico de Weibull en Figura 13. Figura 13 muestra que las botellas endurecidas de acuerdo con un método de la invención eran más fuertes que las endurecidas por métodos de recocido del arte previo.

EJEMPLO 4

En un cuarto ejemplo de acuerdo con una incorporación de la invención, se formaron cinco botellas en la máquina formadora y se recubrieron con un recubrimiento de óxido de estaño en zona caliente. A continuación las botellas se pulieron a la llama. El recubrimiento de óxido de estaño tenía un espesor de $4,02 \times 10^{-9} \text{m}$ (40.2 ctu). Para simular las condiciones como éstas podrían ocurrir en una línea real de producción, las botellas se pre-calentaron a una temperatura de 510 °C durante cinco minutos. Una vez pre-calentadas, las botellas se sumergieron en un baño de sal. El baño de sal consistía de 50/50 KCl/KNO₃ y se mantuvo a una temperatura de 600 °C. Las botellas se sumergieron entonces en el baño de sal durante 1 segundo. El peso promedio de la sal que se adhirió a la botella fue de 7.2 gramos. Usando Ejemplo 1 como base de comparación, uno puede ver que más sal se adhirió a la superficie de la botella en este Ejemplo. Después de sumergirlas, las botellas se sometieron a tratamiento térmico, lo cual permite que la reacción (es decir, el intercambio iónico entre los iones de sodio y los iones de potasio) tenga lugar más eficiente y más fácilmente. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno durante un tiempo de 20 minutos y a una temperatura de 480 °C. Este proceso se repitió un total de tres veces más para construir un total de 20 botellas de vidrio endurecidas. Las 20 botellas de control se habían recocido usando un proceso de recocido del arte previo en un horno de recocido, pero no se habían sometido a endurecimiento químico.

37

Estas cuarenta botellas se ensayaron entonces para determinar qué tanta presión interna podía aplicarse en el interior de las botellas antes de que estallaran. La presión media de estallido que las botellas endurecidas crearon usando las temperaturas ya mencionadas fue 5257,07 kPa (763 psi), por oposición a la presión media de estallido aplicada a las botellas de control de 3334,76 kPa (484 psi), representando una diferencia de presión de estallido de 1922,31 kPa (279 psi). Por consiguiente, este Ejemplo ilustra aún más las ventajas de usar un corto baño de sal seguido por un período de endurecimiento por calor en un horno. Estos resultados se ilustran generalmente en el gráfico de Weibull en Figura 14. Figura 14 muestra que las botellas endurecidas de acuerdo con un método de la invención eran más fuertes que las endurecidas por métodos de recocido del arte previo.

EJEMPLO 5

En un quinto ejemplo de acuerdo con una incorporación de la invención, cinco botellas se formaron en la máquina formadora y se recubrieron con un recubrimiento de óxido de estaño en zona caliente. Seguidamente las botellas se pulieron a la llama. El recubrimiento de óxido de estaño tenía un espesor de $4,04 \times 10^{-9}$ m (40.4 ctu). Para simular las condiciones como éstas podrían ocurrir en una línea real de producción, las botellas se pre-calentaron a una temperatura de 510 °C durante cinco minutos. Luego de pre-calentarse, las botellas se sumergieron en un baño de sal. El baño de sal consistía de 50/50 KCl/KNO₃ y se mantuvo a una temperatura de 600 °C. Las botellas se sumergieron entonces en un baño de sal durante 1 segundo. El peso de las sales que se adhirieron a la botella fue de 5.6 gramos. Después de sumergirlas en el baño de sal, las botellas se sometieron tratamiento térmico, lo cual permite que la reacción (es decir, el intercambio iónico entre los iones de sodio y los iones de potasio) tenga lugar más eficiente y más fácilmente. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno durante un tiempo de 20 minutos y a una temperatura de 520 °C. Este proceso se repitió un total de tres veces más para construir un total de 20 botellas de vidrio endurecidas. Se elaboraron otras 20 botellas de control. Las 20 botellas de control se habían recocido usando un proceso de recocido del arte previo en un horno de recocido, pero no se habían sometido a endurecimiento químico.

Estas cuarenta botellas se ensayaron entonces para determinar qué tanta presión interna podía aplicarse en el interior de las botellas antes de que se rompieran. La presión media que las botellas endurecidas crearon usando las temperaturas ya mencionadas fue 5236,4 kPa (760 psi), por oposición a la presión media aplicada a las botellas de control de 3348,54 kPa (486 psi), representando una diferencia de presión de 1887,86 kPa (274 psi). Por consiguiente, este Ejemplo ilustra aún más las ventajas de usar un corto baño de sal seguido por un período de endurecimiento por calor en un horno. Estos resultados se ilustran generalmente en el gráfico de Weibull en Figura 15. Figura 15 muestra que las botellas endurecidas de acuerdo con un método de la invención eran más fuertes que las endurecidas por métodos de recocido del arte previo.

EJEMPLO 6

En un sexto ejemplo de acuerdo con una incorporación de la invención, cinco botellas se formaron en la máquina formadora y se recubrieron con un recubrimiento de óxido de estaño en zona caliente. Seguidamente las botellas se pulieron a la llama. El recubrimiento de óxido de estaño tenía un espesor de 4×10^{-9} m (40 ctu). En este ejemplo, las botellas no se pulieron a la llama. Para simular las condiciones como éstas podrían ocurrir en una línea real de producción, las botellas se pre-calentaron a una temperatura de 550 °C durante un minuto. Luego de pre-calentarse, las botellas se sumergieron en un baño de sal. El baño de sal consistía de 50/50 KCl/KNO₃ y se mantuvo a una temperatura de 615 °C. Las botellas se sumergieron entonces en el baño de sal durante 1 segundo. El peso promedio de la sal que se adhirió a la botella fue de 1.5 gramos. Después de sumergirlas, las botellas se sometieron a tratamiento térmico, lo cual permite que la reacción (es decir, el intercambio iónico entre los iones de sodio y los iones de potasio) tenga lugar más eficiente y más fácilmente. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno durante un tiempo de 20 minutos y a una temperatura de 500 °C. Este proceso se repitió un total de tres veces más para construir un total de 20 botellas de vidrio endurecidas. Se elaboraron otras 20 botellas de control. Las 20 botellas de control se habían recocido usando un proceso de recocido del arte previo en un horno de recocido, pero no se habían sometido a endurecimiento químico.

Estas cuarenta botellas se ensayaron entonces para determinar qué tanta presión interna podía aplicarse en el interior de las botellas antes de que estallaran. La presión media de estallido que las botellas endurecidas crearon usando las temperaturas ya mencionadas fue 4829,89 kPa (701 psi), por oposición a la presión media de estallido aplicada a las botellas de control de 2942,03 kPa (427 psi), representando una diferencia de presión de estallido de 1887,86 kPa (274 psi). Por consiguiente, este Ejemplo ilustra aún más las ventajas de usar un corto baño de sal seguido por un período de endurecimiento por calor en un horno. Estos resultados se ilustran generalmente en el gráfico de Weibull en Figura 16. Figura 16 muestra que las botellas endurecidas de acuerdo con un método de la invención eran más fuertes que las endurecidas por métodos de recocido del arte previo.

EJEMPLO 7

En un séptimo ejemplo de acuerdo con una incorporación de la invención, cinco botellas se formaron en la máquina formadora y se recubrieron con un recubrimiento de óxido de estaño en zona caliente. Seguidamente las botellas se pulieron a la llama. El recubrimiento de óxido de estaño tenía un espesor de 4×10^{-9} m (40 ctu). Para simular las condiciones como éstas que podrían ocurrir en una línea real de producción, las botellas se pre-calentaron a una temperatura de 510 °C durante un minuto. Luego de pre-calentarse, las botellas se sumergieron en un baño de sal. El baño de sal consistía de 50/50 KCl/KNO₃ y se mantuvo a una temperatura de 600 °C.

29

Las botellas se sumergieron entonces en un baño de sal durante 1 segundo. El peso promedio de la sal que se adhirió a la botella fue de 3.86 gramos. Después de sumergirlas, las botellas se sometieron a tratamiento térmico, lo cual permite que la reacción (es decir, el intercambio iónico entre los iones de sodio y los iones de potasio) tenga lugar más eficiente y más fácilmente. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno durante un tiempo de 20 minutos y a una temperatura de 480 °C. Este proceso se repitió un total de tres veces más para construir un total de 20 botellas de vidrio endurecidas. Se elaboraron otras 20 botellas de control. Las 20 botellas de control se habían recocido usando un proceso de recocido del arte previo en un horno de recocido, pero no se habían sometido a endurecimiento químico.

Estas cuarenta botellas se ensayaron entonces para determinar qué tanta presión interna podía aplicarse en el interior de las botellas antes de que estallaran. La presión media de estallido que las botellas endurecidas crearon usando las temperaturas ya mencionadas fue 5064,15 kPa (735 psi), por oposición a la presión media de estallido aplicada a las botellas de control de 3252,08 kPa (472 psi), representando una diferencia de presión de estallido de 1812,07 kPa (263 psi). Por consiguiente, este Ejemplo ilustra aún más las ventajas de usar un corto baño de sal seguido por un período de endurecimiento por calor en un horno. Estos resultados se ilustran generalmente en el gráfico de Weibull en Figura 17. Figura 17 muestra que las botellas endurecidas de acuerdo con un método de la invención eran más fuertes que las endurecidas por métodos de recocido del arte previo.

EJEMPLO 8

En un octavo ejemplo de acuerdo con una incorporación de la invención, cinco botellas se formaron en la máquina formadora y se recubrieron con un recubrimiento de óxido de estaño en zona caliente. Seguidamente las botellas se pulieron a la llama. El recubrimiento de óxido de estaño tenía un espesor de $4,12 \times 10^{-9}$ m (41.2 ctu). Para simular las condiciones como éstas podrían ocurrir en una línea real de producción, las botellas se pre-calentaron a una temperatura de 510 °C durante un minuto. Luego de pre-calentarse, las botellas se sumergieron en un baño de sal. El baño de sal consistía de 50/50 KCl/KNO₃ y se mantuvo a una temperatura de 600 °C. Las botellas se sumergieron entonces en un baño de sal durante 1 segundo. El peso promedio de la sal que se adhirió a la botella fue de 5.2 gramos. Después de sumergirlas, las botellas se sometieron a tratamiento térmico, lo cual permite que la reacción (es decir, el intercambio iónico entre los iones de sodio y los iones de potasio) tenga lugar más eficiente y más fácilmente. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno durante un tiempo de 20 minutos y a una temperatura de 520 °C. Este proceso se repitió un total de tres veces más para construir un total de 20 botellas de vidrio endurecidas. Se elaboraron otras 20 botellas de control. Las 20 botellas de control se habían recocido usando un proceso de recocido del arte previo en un horno de recocido, pero no se habían sometido a endurecimiento químico.

Estas cuarenta botellas se ensayaron entonces para determinar qué tanta presión interna podía aplicarse en el interior de las botellas antes de que estallaran. La presión media de estallido que las botellas endurecidas crearon usando las temperaturas ya mencionadas fue 5133,05 kPa (745 psi), por oposición a la presión media de estallido máxima aplicada a las botellas de control de 3417,44 kPa (496 psi), representando una diferencia de presión de estallido de 1715,61 kPa (249 psi). Por consiguiente, este Ejemplo ilustra aún más las ventajas de usar un corto baño de sal seguido por un período de endurecimiento por calor en un horno. Estos resultados se ilustran generalmente en el gráfico de Weibull en Figura 18. Figura 18 muestra que las botellas endurecidas de acuerdo con un método de la invención eran más fuertes que las endurecidas por métodos de recocido del arte previo.

EJEMPLO 9

En un noveno ejemplo de acuerdo con una incorporación de la invención, cinco botellas se formaron en la máquina formadora y se recubrieron con un recubrimiento de óxido de estaño en zona caliente. Seguidamente las botellas se pulieron a la llama. El recubrimiento de óxido de estaño tenía un espesor de $4,1 \times 10^{-9}$ m (41.0 ctu). A continuación se aplicó un recubrimiento de óxido de estaño al vidrio. El recubrimiento de óxido de estaño tenía un espesor de 4×10^{-9} m (40 ctu). Para simular las condiciones como éstas que podrían ocurrir en una línea real de producción, las botellas se pre-calentaron a una temperatura de 550 °C durante cinco minutos. Luego de pre-calentarse, las botellas se sumergieron en un baño de sal. El baño de sal consistía de 50/50 KCl/KNO₃ y se mantuvo a una temperatura de 615 °C. Las botellas se sumergieron entonces en un baño de sal durante 1 segundo. El peso promedio de la sal que se adhirió a la botella fue de 1.3 gramos. Después de sumergirlas, la botella se sometieron a tratamiento térmico, lo cual permite que la reacción (es decir, el intercambio iónico entre los iones de sodio y los iones de potasio) tenga lugar más eficiente y más fácilmente. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno durante un tiempo de 20 minutos y a una temperatura de 500 °C. Este proceso se repitió un total de tres veces más para construir un total de 20 botellas de vidrio endurecidas. Se elaboraron otras 20 botellas de control. Las 20 botellas de control se habían recocido usando un proceso de recocido del arte previo en un horno de recocido, pero no se habían sometido a endurecimiento químico.

Estas cuarenta botellas se ensayaron entonces para determinar qué tanta presión interna podía aplicarse en el interior de las botellas antes de que estallaran. La presión media de estallido que las botellas endurecidas crearon usando las temperaturas ya mencionadas fue 5071,04 kPa (736 psi), por oposición a la presión media de estallido máxima aplicada a las botellas de control de 3486,34 kPa (506 psi), representando una diferencia de presión de estallido de 1584,7 kPa (230 psi). Por consiguiente, este Ejemplo ilustra aún más las ventajas de usar un corto baño de sal seguido por un período de endurecimiento por calor en un horno.

Estos resultados se ilustran generalmente en el gráfico de Weibull en Figura 19. Figura 19 muestra que las botellas endurecidas de acuerdo con un método de la invención eran más fuertes que las endurecidas por métodos de recocido del arte previo.

EJEMPLO 10

En un décimo ejemplo de acuerdo con una incorporación de la invención, cinco botellas se formaron en la máquina formadora y se recubrieron con un recubrimiento de óxido de estaño en zona caliente. Seguidamente las botellas se pulieron a la llama. El recubrimiento de óxido de estaño tenía un espesor de $4,06 \times 10^{-9}$ m (40.6 ctu). Para simular las condiciones como éstas que podrían ocurrir en una línea real de producción, las botellas se pre-calentaron a una temperatura de 550 °C durante cinco minutos. Luego de pre-calentarse, las botellas se sumergieron en un baño de sal. El baño de sal consistía de 50/50 KCl/KNO₃ y se mantuvo a una temperatura de 615 °C. Las botellas se sumergieron entonces en un baño de sal durante 1 segundo. El peso promedio de la sal que se adhirió a la botella fue de 1.3 gramos. Después de sumergirlas, las botellas se sometieron tratamiento térmico, lo cual permite que la reacción (es decir, el intercambio iónico entre los iones de sodio y los iones de potasio) tenga lugar más eficiente y más fácilmente. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno durante un tiempo de 20 minutos y a una temperatura de 500 °C. Este proceso se repitió un total de tres veces más para construir un total de 20 botellas de vidrio endurecidas. Se elaboraron otras 20 botellas de control. Las 20 botellas de control se habían recocido usando un proceso de recocido del arte previo en un horno de recocido, pero no se habían sometido a endurecimiento químico.

Estas cuarenta botellas se ensayaron entonces para determinar qué tanta presión interna podía aplicarse en el interior de las botellas antes de que estallaran. La presión media de estallido que las botellas endurecidas crearon usando las temperaturas ya mencionadas fue 4561,18 kPa (662 psi), por oposición a la presión media de estallido aplicada a las botellas de control de 2990,26 kPa (434 psi), representando una diferencia de presión de estallido de 1570,92 kPa (228 psi). Por consiguiente, este Ejemplo ilustra aún más las ventajas de usar un corto baño de sal seguido por un período de endurecimiento por calor en un horno. Estos resultados se ilustran generalmente en el gráfico de Weibull en Figura 20. Figura 20 muestra las ventajas de sumergir las botellas en la solución de sales antes de llevar a cabo el endurecimiento por calor de acuerdo con una incorporación de la invención. La abscisa del gráfico en Figura 20 es una medida del esfuerzo aplicado, y la ordenada es una medida de la probabilidad de falla.

42

Como se describe con algún detalle con respecto a Ejemplos 1-10, el peso de la sal que se adhiere a la superficie de cada una de las botellas depende de por lo menos los siguientes factores: (1) la temperatura de las botellas y (2) la temperatura del baño de sal. Basándose en otro conjunto de ensayos, se determinó que si muy poca sal se adhería al vidrio, había un impacto negativo sobre la dureza del vidrio. Adicionalmente, a medida que aumentaba la cantidad de sal que se adhería al vidrio, había una clara indicación de rendimientos decrecientes. El gráfico ilustrado en Figura 21 ilustra este punto. Por consiguiente, en algunas incorporaciones de la invención, particularmente donde el costo constituye una preocupación, las temperaturas del baño de sal y las botellas antes de sumergirlas (o en incorporaciones alternativas, rociarlas) pueden diseñarse de modo que aproximadamente, por ejemplo, entre 1 y 3 gramos de solución de sales se adhiera a las botellas.

EJEMPLO 11

Un conjunto adicional de ensayos se realizó usando una botella de 200 mL y una botella de 330 mL; los datos del ensayo aparecen en Tabla 4, a continuación. Estos datos demuestran a medida que la temperatura del vidrio durante el intercambio iónico se acerca, y alcanza la temperatura de recocido del vidrio, se pierde la mayoría de los beneficios de usar un proceso químico de intercambio iónico para endurecer vidrio. En un caso, las botellas tratadas tenían únicamente una presión de estallido de 117,21 kPa (17 psi) mayor que el control y, en otro caso, la botella tratada tenía efectivamente una presión de estallido 6,89 kPa(1 psi) menor que el control. Por lo tanto, estos datos demuestran la importancia relativa de mantener la temperatura del vidrio por debajo del punto de recocido después de aplicar el recubrimiento de sal al vidrio, usando por ejemplo un proceso de pulverización o inmersión. Los perfiles del túnel de endurecimiento y el perfil del túnel de recocido usados para producir las botellas tratadas y las de control se ilustran en Figuras 8A y 8B, descritas anteriormente.

Ciclo	Pre-Calentamiento		Tiempo (s)	Temp. Inmersión (°C)	Endurecimiento		Recub.Sn O ₂ M (ctu)	Peso Recub. (g)	Peso /m ² (g/m ²)	IE kPa	Rec. kPa	Delta KPa
	Min.	Temp. (°C)			min.	Temp. Túnel (°C)						
1	10	540	1	606	Perfil Rec.		4,2×10 ⁻⁹ (42)	1.45	47,4	4685,2	4692,09	-6,89
2	1	540	1	630	Perfil Rec.		4,25×10 ⁻⁹ (42.5)	1.9	62,1	4175,34	4058,21	117,13

TABLA 4

43

EJEMPLO 12

Varillas de vidrio se sometieron a 15 minutos de abrasión volteándolas con arena durante 15 minutos. Un primer conjunto de varillas se sumergió durante aproximadamente 5 segundos en un baño de sal fundida de 48 mol% KNO_3 y 52 mol% KCl , luego se sometió a tratamiento térmico a 520°C durante 20 minutos. Un segundo conjunto de varillas se sumergió durante aproximadamente 5 segundos en un baño de sal fundida de 45 mol% KNO_3 y 55 mol% KCl , luego se sometió a tratamiento térmico a 520°C durante 20 minutos. Ambos conjuntos de varillas se enfriaron y la sal se extrajo con un rociado de agua caliente. Los resultados de estos dos ensayos se muestran en Figura 22. Las varillas de control sometidas a abrasión sin tratamiento de intercambio iónico fueron menos fuertes que las varillas de control no sometidas a abrasión sin tratamiento de intercambio iónico, como se esperaba. No obstante, ambos conjuntos de varillas sometidos a abrasión, seguidos por tratamiento de intercambio iónico fueron mucho más fuertes que los dos conjuntos de varillas de control.

EJEMPLO 13

Varillas de vidrio se sometieron a 15 minutos de abrasión volteándolas con arena durante 15 minutos. Un primer conjunto de varillas se sumergió durante aproximadamente 5 segundos en un baño de sal fundida de 26.3 mol% K_2SO_4 y 73.7 mol% KCl con una temperatura del baño de 730°C , luego se sometió a tratamiento térmico a 520°C durante 20 minutos. Un segundo conjunto de varillas se sumergió durante aproximadamente 5 segundos en un baño de sal fundida de 20.2 mol% K_2SO_4 , 56.7 mol% KCl , y 23.1 mol% KNO_3 con una temperatura del baño de 645°C , luego se sometió a tratamiento térmico a 520°C durante 20 minutos. Ambos conjuntos de varillas se enfriaron y la sal se extrajo con un rociado de agua caliente. Los resultados de estos dos ensayos se muestran en Figura 23. Las varillas de control sometidas a abrasión sin tratamiento de intercambio iónico fueron menos fuertes que las varillas de control no sometidas a abrasión sin tratamiento de intercambio iónico, como se esperaba. No obstante, ambos conjuntos de varillas sometidos a abrasión, seguidos por tratamiento de intercambio iónico fueron mucho más fuertes que los dos conjuntos de varillas de control. Las varillas sumergidas en el baño de $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KCl}/\text{KNO}_3$ eran más fuertes que las sumergidas en el baño de $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KCl}$.

EJEMPLO 14

Las botellas de vidrio salieron de la máquina formadora a una temperatura de aproximadamente 600°C . El punto de recocido del vidrio era 550°C , y el punto de deformación era 530°C . Las botellas se recocieron y enfriaron a la temperatura de la sala. Las botellas se pre-calentaron a aproximadamente 665°C , luego se rociaron con una solución acuosa 50/50% en peso de fosfato de potasio (K_3PO_4). En seguida, las botellas se mantuvieron a una temperatura de alrededor de 500°C durante aproximadamente 45 minutos durante la reacción de intercambio iónico. A medida que las botellas salían del horno de endurecimiento, la solución de sales se enjuagó de las botellas con un rociado de agua fría.

44

Tabla 5, a continuación, demuestra las características superiores de dureza de botellas manufacturadas usando el método descrito en este ejemplo, comparadas con botellas de control preparadas por métodos del arte previo. La resistencia del vidrio al impacto se midió con un Probador de Impacto de Péndulo AGR usando el tope de retención de barra recta (*"the straight bar-backstop"*). Los ensayos se llevaron a cabo en una forma progresiva, comenzando con un nivel de 0,508 m/s (20 pulgadas/segundo), y aumentando en incrementos de 0,127 m/s (5 pulgadas/segundo). Una muestra de botellas se empleó para medir la resistencia al impacto con el contacto en el hombro. Una segunda muestra de botellas se empleó para medir la resistencia al impacto con contacto en el talón. Para los datos de impacto en el hombro y el talón, cada botella se impactó en 10 puntos igualmente espaciados alrededor de la circunferencia en el contacto en el hombro.

	Impacto en el Hombro m/s (pulgada/segundo)	Impacto en el Talón m/s (pulgada/segundo)	Presión kPa (psi)	Altura de Caída Vacía (m)	Altura de Caída Llena (m)
Botellas de Control	1,87 (74)	2,15 85	2680,21 (389)	0,89 (4,16 m/s)	0,66 (4,16 m/s)
Botellas Fabricadas por el método de Ejemplo 1	2,87+ (113+)	2,84 112+	5029,7+ (730+)	1,5 (5,43 m/s)	0,97 (4,34 m/s)

TABLA 5

Aunque las secciones precedentes describen varias incorporaciones, no tienen como fin limitar el ámbito de la invención de ningún modo. Por ejemplo, aunque se describen incorporaciones particulares usando un método de inmersión, el vidrio puede recubrirse con una solución de sales caliente usando, por ejemplo, un método de rociado, deposición de vapor químico, o pulverización a la llama, como ya se describió. Adicionalmente, aunque el recubrimiento de zona caliente aplicado a las botellas se describió como óxido de estaño, pueden aplicarse cualquier número de recubrimientos al vidrio. Alternativamente, como ya se describió, no necesita aplicarse recubrimiento al vidrio.

Adicionalmente, la invención se describe en términos de endurecer botellas de vidrio. Los métodos de la invención son igualmente aplicables a endurecer todos los tipos de artículos de vidrio. Será evidente a aquellas personas expertas en el arte que pueden introducirse varias modificaciones y variaciones al aparato y métodos de la invención sin apartarse de su espíritu y ámbito.

Debe anotarse igualmente que las definiciones verdaderas de los términos "temperatura del punto de deformación" y "temperatura del punto de recocido" no tienen que interpretarse literalmente, ya que alguien de habilidad ordinaria en el arte es consciente de que la tasa de liberación de esfuerzos en un vidrio dependerá del módulo de corte y, por consiguiente, las definiciones son simplemente una aproximación. Cada patente y demás citas incluidas aquí se incorporan por referencia en su totalidad.