

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 259**

51 Int. Cl.:
C03C 3/087 (2006.01)
C03C 4/02 (2006.01)
C03C 4/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09761933 .2**
96 Fecha de presentación: **12.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2300382**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2011**

54 Título: **Objeto de vidrio hueco**

30 Prioridad:
12.06.2008 FR 0853901

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.05.2012

73 Titular/es:
SAINT-GOBAIN EMBALLAGE
18, Avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es:
MCDONALD, Neill

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 381 259 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Objeto de vidrio hueco

La presente invención se refiere a objetos de vidrio hueco tales como botellas, frascos, o tarros, que presentan una transmisión luminosa elevada y una fuerte protección contra los deterioros debidos a las radiaciones.

5 Se sabe que las radiaciones ultravioleta (UV), en particular solares, pueden interaccionar con numerosos líquidos deteriorando a veces su calidad. Es por ejemplo el caso de ciertos líquidos alimentarios, entre ellos ciertos vinos como el champán, o la cerveza, cuyo color y gusto se pueden alterar. Por tanto hay una necesidad real, tanto en la industria agroalimentaria como cosmética, de recipientes de vidrio capaces de absorber la mayor parte de las radiaciones ultravioleta.

10 Objetos huecos de vidrio que responden a esta coerción son extremadamente corrientes, pero presentan en general fuertes coloraciones y por tanto una transmisión luminosa muy débil. El vino y la cerveza están, por ejemplo, frecuentemente acondicionados en botellas de color ámbar o verde, obteniéndose estas coloraciones por la adición de colorantes tales como óxido de cromo o sulfuros de elementos de transición tales como sulfuros de hierro. Sin embargo, estos recipientes teñidos presentan el inconveniente de enmascarar la coloración del líquido que contienen.

15 En ciertos casos puede ser deseable, principalmente por razones estéticas, poder apreciar plenamente la coloración del contenido y por tanto disponer de objetos de vidrio huecos que presentan a la vez una transmisión luminosa elevada y un color neutro, ver por ejemplo el documento WO2006/120663.

20 La solicitud WO2005/075368 describe composiciones de vidrio aptas para resolver este problema. Esas composiciones, que comprenden óxido de vanadio y óxido de manganeso, permiten obtener objetos de vidrio hueco que presentan a la vez una transmisión ultravioleta débil (para longitudes de onda inferiores a 380 nm) y una fuerte transmisión luminosa (en el intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 380 y 780 nm).

25 Sin embargo se ha encontrado que la protección conferida por esos objetos podía en ciertos aspectos presentarse insuficiente en la duración, en particular para líquidos tales como vinos blancos, estáticos o efervescentes, en particular el champán. La invención tiene por objetivo aumentar el tiempo de vida en la exhibición de esos líquidos contenidos en envases de vidrio mientras que permite visualizar el aspecto de dichos líquidos.

30 Con este fin, la invención tiene por objetivo un objeto de vidrio hueco que presenta, para un espesor de 5 mm, una transmisión luminosa global superior o igual a 70%, calculándose dicha transmisión luminosa global tomando en consideración el iluminante C tal como se define por la norma ISO/CIE 10526 y el observador de referencia colorimétrico C.I.E. 1931 tal como se define por la norma ISO/CIE 10527, y un poder filtrante superior o igual a 65%, en particular 70%, estando definido dicho poder filtrante como siendo igual al valor de 100% menos la media aritmética de la transmisión entre 330 y 450 nm. El objeto de acuerdo con la invención es tal que su composición química es de tipo silico-sodio-cálcico y comprende los siguientes agentes absorbentes ópticos con un contenido que varía en los límites ponderales definidos a continuación:

35	Fe ₂ O ₃ (hierro total)	0,01 a 0,15%
	TiO ₂	0,5 a 3%
	Sulfuros (S ²⁻)	0,0010 a 0,0050%

El objeto de vidrio de acuerdo con la invención posee preferiblemente una o varias de las propiedades siguientes, siempre calculadas para un espesor de 5 mm:

- 40
- una transmisión para una longitud de onda de 440 nm inferior o igual a 70%, preferiblemente 65%, en particular 60% e incluso 55% o 50%, o aún 45%, o 40% e incluso 35%.
 - una transmisión ultravioleta, calculada de acuerdo con la norma ISO 9050, inferior o igual a 20%, preferiblemente 15%, en particular 10% e incluso 5%.
 - una transmisión luminosa superior o igual a 75%, en particular 80%, e incluso 85%.

45 Las radiaciones cuyas longitudes de onda son cercanas a 440 nm han resultado ser, con las radiaciones ultravioleta, las más nocivas para líquidos tales como los vinos blancos, en particular el champán.

50 Preferiblemente, esas propiedades ópticas son las del objeto de vidrio solo, por tanto con la exclusión de cualquier revestimiento orgánico o mineral. Las propiedades ópticas dependen de manera conocida del espesor del vidrio. Ni que decir tiene que el objeto de vidrio de acuerdo con la invención no presenta necesariamente un espesor de 5 mm. En cambio tiene importancia que se respeten las propiedades ópticas esenciales para un espesor equivalente de 5 mm. En el caso en que el espesor del objeto no es igual a 5 mm, es fácil calcular esas propiedades para un espesor equivalente a 5 mm a partir de una medida efectuada sobre el objeto teniendo en cuenta su espesor real.

De manera sorprendente, esta combinación de propiedades ópticas se manifiesta para resolver incluso el problema técnico que subyace en la invención, a saber, el aumento del tiempo de vida de exhibición de ciertos líquidos, en particular el champán, mientras que permite visualizar el aspecto de dichos líquidos.

5 Estas dos propiedades (fuerte transmisión luminosa por una parte y poder filtrante elevado por otra) se han considerado hasta ahora incompatibles, puesto que una transmisión luminosa elevada supone una fuerte transmisión en el espectro visible, por tanto entre 380 y 780 nm. Así, los envases existentes cuyo poder filtrante es elevado presentan un color intenso (verde o ámbar) y por tanto una transmisión luminosa débil.

10 Salvo indicaciones contrarias, todas las composiciones se expresan en porcentajes en peso, y el contenido de óxido de un metal dado corresponde al contenido total de este óxido metálico sin prejuzgar el grado de oxidación real del ión metálico considerado. Cuando se dan los contenidos preferidos, mínimos o máximos, se entiende que cualquier intervalo que resulte de una combinación entre un contenido mínimo y un contenido máximo forma parte explícitamente de la presente descripción.

La composición comprende preferiblemente una o varias de las limitaciones siguientes, solas o en combinación:

- 15
- preferiblemente, el contenido de óxido de hierro es superior o igual a 0,02%, en particular 0,03% y hasta 0,04%, o aún 0,05% o 0,06% y/o inferior o igual a 0,14%, en particular 0,13% y hasta 0,12%, incluso 0,11% o 0,10%.
 - el contenido de óxido de titanio es preferiblemente superior o igual a 0,6%, en particular 0,7% y hasta 0,8% o 0,9%, o aún 1% y/o inferior o igual a 2,5%, en particular 2,4%, incluso 2,3% y hasta 2,2% o aún 2,1%.
 - 20 - el contenido de sulfuros es preferiblemente superior o igual a 0,0015%, en particular 0,0020% y/o inferior o igual a 0,0040%, incluso 0,0035%.

25 El redox, definido por la relación del contenido molar de óxido ferroso (expresado como FeO) y el contenido molar de hierro total (expresado como Fe₂O₃), que es un indicador del estado de oxidorreducción del vidrio, es preferiblemente superior o igual a 0,5, en particular 0,55 e incluso 0,6. El redox se controla generalmente mediante agentes oxidantes tales como sulfato sódico, y agentes reductores tales como coque, cuyos contenidos relativos se ajustan para obtener el redox deseado.

30 La composición de acuerdo con la invención, preferiblemente no comprende agente absorbente alguno para una longitud de onda comprendida entre 300 y 1000 nm que sea distinto de los óxidos de hierro y de titanio e iones sulfuro. En particular, la composición de acuerdo con la invención no contiene preferiblemente agentes elegidos entre los agentes siguientes: óxidos de elementos de transición tales como CoO, CuO, Cr₂O₃, V₂O₅, MnO₂, óxidos de tierras raras tales como CeO₂, La₂O₃, Er₂O₃, o Nd₂O₃, o aún agentes colorantes en estado elemental tales como Se, Ag, Cu.

La utilización de los agentes absorbentes ópticos susodichos en los límites de la invención permite conferir las propiedades buscadas y también ajustar de la mejor manera las propiedades ópticas y energéticas del vidrio.

35 Como regla general es difícil prever las propiedades ópticas y energéticas de un vidrio cuando éste contiene varios agentes absorbentes ópticos. Esas propiedades resultan en efecto de una interacción compleja entre los diferentes agentes cuyo comportamiento está además ligado a la matriz vítrea usada y a su estado de oxidación. Ese es particularmente el caso para las composiciones de acuerdo con la invención, las cuales contienen al menos dos elementos que existen con varias valencias.

40 La expresión silico-sodo-cálcico se usa aquí en el sentido amplio y se refiere a cualquier composición de vidrio constituido por una matriz vítrea que comprende los constituyentes siguientes (en porcentaje en peso):

SiO ₂	64 -75%
Al ₂ O ₃	0-5%
B ₂ O ₃	0-5%, preferiblemente 0
CaO	5 -15%
45 MgO	0 -10%
Na ₂ O	10-18%
K ₂ O	0-5%
BaO	0 -5%, preferiblemente 0

50 Se acuerda aquí que la composición de vidrio silico-sodo-cálcico puede comprender, además de las impurezas inevitables contenidas particularmente en las materias primas, una débil proporción (hasta 1%) de otros

constituyentes, por ejemplo agentes que ayudan a la fusión o afinado del vidrio (SO_3 , Cl , Sb_2O_3 , As_2O_3) o que provienen de una adición eventual de vidrio pulverizado reciclado en la mezcla vitrificable.

5 En los vidrios de acuerdo con la invención la sílice se mantiene generalmente en límites estrechos por las razones siguientes. Por encima de 75% la viscosidad del vidrio y su aptitud para la desvitrificación aumentan mucho, lo que hace más difícil su fusión y su colada sobre el baño de estaño fundido. Por debajo de 64% la resistencia hidrolítica del vidrio disminuye rápidamente y la transmisión en el visible disminuye también.

La alúmina Al_2O_3 juega un papel particularmente importante en la resistencia hidrolítica del vidrio. Cuando el vidrio de acuerdo con la invención se destina a formar cuerpos huecos que contienen líquidos, el contenido de alúmina es preferiblemente superior o igual a 1%.

10 Los óxidos alcalinos Na_2O y K_2O facilitan la fusión del vidrio y permiten ajustar su viscosidad a temperaturas elevadas con el fin de mantenerla próxima a la de un vidrio estándar. Se puede utilizar K_2O hasta 5% porque si es más se plantea el problema del coste elevado de la composición. Por otra parte, el aumento del porcentaje de K_2O no puede hacerse, por lo esencial, más que en detrimento de Na_2O , lo que contribuye a aumentar la viscosidad. La suma de los contenidos de Na_2O y K_2O , expresados en porcentajes en peso, es preferiblemente igual o superior a 10% y convenientemente inferior a 20%. Si la suma de esos contenidos es superior a 20% o si el contenido de Na_2O es superior a 18%, la resistencia hidrolítica se reduce mucho. Los vidrios de acuerdo con la invención están preferiblemente exentos de óxido de litio Li_2O a causa de su coste elevado.

Los óxidos alcalinotérreos permiten adaptar la viscosidad del vidrio a las condiciones de elaboración.

20 Se puede usar MgO hasta 10% aproximadamente y su supresión se puede compensar, al menos en parte, por un aumento del contenido de Na_2O y/o SiO_2 . Preferiblemente, el contenido de MgO es inferior a 5% y de manera particularmente conveniente es inferior a 2%, lo que tiene por efecto aumentar la capacidad de absorción en el infrarrojo sin perjudicar a la transmisión en el visible. Contenidos pequeños de MgO permiten además disminuir el número de materias primas necesarias para la fusión del vidrio.

25 BaO tiene una influencia mucho más pequeña que CaO y MgO en la viscosidad del vidrio, y el aumento de su contenido se hace esencialmente en detrimento de los óxidos alcalinos, de MgO y sobre todo de CaO . Cualquier aumento de BaO contribuye a aumentar la viscosidad del vidrio a bajas temperaturas. De manera preferida, los vidrios de acuerdo con la invención están exentos de BaO y también de óxido de estroncio (SrO), presentando esos elementos un coste elevado.

30 Además del respeto de los límites definidos anteriormente para la variación del contenido de cada óxido alcalinotérreo, es preferible para obtener las propiedades de transmisión buscadas limitar la suma de los porcentajes en peso de MgO , CaO y BaO a un valor igual o inferior a 15%.

35 La composición de vidrio de acuerdo con la invención es apta para ser fundida en las condiciones de producción del vidrio destinado a la formación de cuerpos huecos por las técnicas de prensado, soplado o también de moldeo. La fusión tiene lugar generalmente en hornos de llama, eventualmente dotados de electrodos que aseguran el calentamiento del vidrio en masa por paso de corriente eléctrica entre los dos electrodos. Para facilitar la fusión y en particular hacer ésta mecánicamente interesante, la composición de vidrio presenta convenientemente una temperatura, que corresponde a una viscosidad η tal que $\log \eta = 2$, que es inferior a 1500°C . Preferiblemente aún, la temperatura correspondiente a la viscosidad η tal que $\log \eta = 3,5$ (indicada por $T(\log \eta = 3,5)$) y la temperatura de líquidos (indicada por T_{liq}) satisfacen la relación:

$$40 \quad T(\log \eta = 3,5) - T_{\text{liq}} > 20^\circ\text{C}$$

o mejor aún:

$$T(\log \eta = 3,5) - T_{\text{liq}} > 50^\circ\text{C}$$

45 La adición de los óxidos absorbentes ópticos puede realizarse en el horno (se habla entonces de "coloración en tanque") o en los canales que transportan el vidrio entre el horno y las instalaciones de formación (se habla entonces de "coloración en alimentador"). La coloración en alimentador necesita una instalación particular de adición y de mezcla, pero presenta en cambio ventajas de flexibilidad y de reactividad particularmente apreciadas cuando se requiere la producción de una extensa serie de colores y/o de propiedades ópticas especiales. En el caso particular de coloración en alimentador, los agentes absorbentes ópticos se incorporan en fritas de vidrio o aglomerados, que se añaden a un vidrio claro para formar tras homogeneización los vidrios de acuerdo con la invención. Se pueden usar fritas diferentes para cada óxido añadido, pero puede ser conveniente en ciertos casos disponer de una frita única que comprende todos los agentes absorbentes ópticos útiles. Es deseable que los contenidos de óxidos absorbentes ópticos en las fritas o aglomerados usados estén comprendidos entre 5 y 30%, de manera que no se sobrepasen las proporciones de dilución de frita en el vidrio fundido superiores a 10%, en particular 5%, y convenientemente 2%. Más allá de ello se hace realmente difícil homogeneizar convenientemente el vidrio fundido mientras se mantienen grandes tiradas compatibles con un débil coste económico global del procedimiento.

55

5 Por tanto la invención tiene también por objetivo un procedimiento de fabricación de un vidrio que presenta una composición de acuerdo con la invención, que comprende una etapa de fusión de una parte de la mezcla vitrificable, una etapa de transporte del vidrio fundido hasta el dispositivo de formación, durante la cual se añaden a dicho vidrio fundido óxidos por medio de fritas de vidrio o de aglomerados, siendo proporcionada a la composición al menos una parte de los agentes absorbentes ópticos durante esta etapa, y una etapa de formación de dicho vidrio para obtener un objeto hueco.

Preferiblemente, la totalidad de los agentes absorbentes ópticos, con la excepción del hierro, se proporcionan a la composición durante la etapa de transporte del vidrio fundido hasta el dispositivo de formación.

10 El procedimiento de fabricación de un vidrio que presenta una composición de acuerdo con la invención, comprende una etapa de fusión de la mezcla vitrificable en un horno de fusión, proporcionando dicha mezcla vitrificable la integridad de los óxidos comprendidos en dicha composición, y una etapa de formación.

Cualquier procedimiento que permite obtener un objeto de vidrio hueco es utilizable. Como ejemplos no limitativos se pueden citar los procedimientos "prensado-soplado" y "soplado-soplado" muy conocidos por el profesional.

15 El objeto de acuerdo con la invención es preferiblemente una botella, en particular susceptible de contener o que contiene cerveza o vino blanco, estático o efervescente, en particular champán.

La presente invención se comprenderá mejor en la lectura de la descripción detallada a continuación de ejemplos de realización no limitativos ilustrados en la tabla 1.

En esos ejemplos se indican los valores de las propiedades ópticas siguientes calculadas bajo un espesor de vidrio de 5 mm a partir de espectros experimentales:

- 20
- transmisión luminosa global (TL_C), calculada entre 380 y 780 nm. Estos cálculos se realizan tomando en consideración el iluminante C tal como se define por la norma ISO/CIE 10526 y el observador de referencia colorimétrico C.I.E. 1931 tal como se define por la norma ISO/CIE 10527.
 - poder filtrante (indicado por PF), definido como siendo igual al valor de 100% menos la media aritmética de la transmisión entre 330 y 450 nm,
- 25
- transmisión ultravioleta (TUV) calculada de acuerdo con la norma ISO 9050,
 - transmisión para una longitud de onda de 440 nm (T₄₄₀).

Se indican también en la tabla 1 los contenidos ponderales de agentes absorbentes ópticos.

30 Las composiciones que figuran en la tabla 1 se realizan a partir de la matriz vítrea siguiente, cuyos contenidos se expresan en porcentajes en peso, estando corregida a nivel de la sílice para adaptarse al contenido total de agentes colorantes añadidos.

SiO ₂	71,0%
Al ₂ O ₃	1,40%
Fe ₂ O ₃	0,05%
CaO	12,0%
MgO	0,1%
Na ₂ O	13,0%
K ₂ O	0,35

40

Tabla 1

Ejemplo	1	2	3
Fe ₂ O (%)	0,05	0,1	0,1
Redox	0,7	0,6	0,63
TiO ₂ (%)	1,0	1,0	2,0
S ²⁻ (%)	0,0035	0,0020	0,0025
TL _c (%)	78,2	73,9	72,1
PF (%)	66,7	67,2	73,4
TUV (%)	26,3	25,9	18,7
T ₄₄₀ (%)	38,4	37,6	33,8

REIVINDICACIONES

- 5 1. Objeto de vidrio hueco que presenta, para un espesor de 5 mm, una transmisión luminosa global superior o igual a 70%, siendo calculada dicha transmisión luminosa global tomando en consideración el iluminante C tal como se define por la norma ISO/CIE 10526 y el observador de referencia colorimétrico C.I.E. 1931 tal como se define por la norma ISO/CIE 10527, y un poder filtrante superior o igual a 65%, en particular 70%, estando definido dicho poder filtrante como siendo igual al valor de 100% menos la media aritmética de la transmisión entre 330 y 450 nm, teniendo dicho objeto una composición química de tipo sílico-sodo-cálcico que comprende
- SiO₂ 64-75%;
- Al₂O₃ 0-5%;
- 10 B₂O₃ 0-5%;
- CaO 5-15%;
- MgO 0-10%;
- Na₂O 10-18%;
- K₂O 0-5%;
- 15 BaO 0-5% y que comprende los agentes absorbentes ópticos siguientes con un contenido que varía en los límites ponderales definidos a continuación:
- | | |
|--|------------------|
| F ₂ O ₃ (hierro total) | 0,01 a 0,15% |
| TiO ₂ | 0,5 a 3% |
| 20 Sulfuros (S ²⁻) | 0,0010 a 0,0050% |
2. Objeto de acuerdo con la reivindicación 1, que presenta para un espesor de 5 mm una transmisión inferior o igual a 70% para una longitud de onda de 440 nm.
3. Objeto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que presenta una transmisión ultravioleta, calculada de acuerdo con la norma ISO 9050, inferior o igual a 20%.
- 25 4. Objeto de acuerdo con la reivindicación precedente, que presenta una transmisión ultravioleta inferior o igual a 10%, en particular 5%.
5. Objeto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que presenta para una longitud de onda de 440 nm una transmisión inferior o igual a 50%, en particular 40%.
- 30 6. Objeto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que presenta una transmisión luminosa superior o igual a 75%, en particular 80%, e incluso 85%.
7. Objeto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que el redox del vidrio es superior o igual a 0,5.
8. Objeto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que el contenido de óxido de hierro está comprendido entre 0,04% y 0,12%.
- 35 9. Objeto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que el contenido de óxido de titanio está comprendido entre 0,8% y 2,2%.
10. Objeto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que el contenido de sulfuros está comprendido entre 0,0015% y 0,0040%.
- 40 11. Objeto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que es una botella que contiene cerveza o vino blanco, en particular champán.