

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 338**

51 Int. Cl.:

C03C 4/02 (2006.01)

C03C 4/08 (2006.01)

C03C 3/095 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03710758 .8**

96 Fecha de presentación: **28.01.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1480917**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2004**

54 Título: **Composición de vidrio clara**

30 Prioridad:
28.01.2002 US 56051

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.12.2012

73 Titular/es:
**GUARDIAN INDUSTRIES CORP. (100.0%)
2300 HARMON ROAD
AUBURN HILLS, MICHIGAN 4832, US**

72 Inventor/es:
**LANDA, LEONID;
LANDA, KSENIA, A.;
THOMSEN, SCOTT, V. y
HULME, RICHARD**

74 Agente/Representante:
FÀBREGA SABATÉ, Xavier

ES 2 392 338 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

Composición de vidrio clara.

5 Esta invención se refiere a composiciones de vidrio y los procedimientos de fabricación de los mismos. Más particularmente, esta invención se refiere a vidrio que tiene una transmitancia de luz alta en el espectro visible y/o color bastante neutral. Dichas composiciones de vidrio son útiles, por ejemplo, en ventanas arquitectónicas, aplicaciones de vidrio impreso, células solares, y/o ventanas de automóviles.

Antecedentes de la invención

10 Vidrio que es bastante claro en color y altamente transmisor a la luz visible (por ejemplo, al menos 75% de transmisión, o transmisor incluso más preferiblemente al menos 80%) a veces es deseable. Una forma de alcanzar tal como vidrio es utilizar materiales muy puros de base de vidrio (por ejemplo, sustancialmente libre de colorantes, tales como el hierro). Sin embargo, los materiales de base con un alto grado de pureza son caros y por lo tanto no siempre deseables y/o convenientes. En otras palabras, por ejemplo, la eliminación de hierro a partir de materias primas de vidrio tiene ciertos límites prácticos y/o económicos.

15 Documento WO 95/13993 describe un vidrio de cristal libre de plomo con alta transmitancia de luz, que es adecuado para la decoración mediante técnicas de corte, de grabado y otras de decoración. El vidrio se sugiere en este documento contiene en porcentaje en peso de 50 a 75 de dióxido de silicio SiO_2 , de 0,05 a 10 de óxido de aluminio Al_2O_3 , de 0,05 a 15 de dióxido de circonio ZrO_2 , de 0,001 a 2,5 de dióxido de hafnio etc.

20 Documento US 5,264,400 se refiere igualmente a un vidrio para aplicaciones en vehículos que comprende de 65 a 80% en peso de SiO_2 , de 0 a 5% en peso de Al_2O_3 , de 0 a 5% en peso de B_2O_3 , de 0 a 10% en peso de MgO , de 0 a 15% en peso de CaO , de 10 a 18% en peso de Na_2O , de 0 a 5% en peso de K_2O , de 5 a 15% en peso en total de MgO y CaO , de 10 a 20% en peso en total de Na_2O y K_2O , de 0,1 a 1% en peso de óxido de cerio en términos de CeO_2 , de 0,2 a 0,6% en peso de óxido de hierro en términos de Fe_2O_3 , de 0 a 0,005% en peso de CoO , de 0 a 0,01% en peso de NiO , de 0,2 a 3% en peso de Er_2O_4 y de 0,0003 a 0,004% en peso de Se. El vidrio asume bronce mientras que exhibe absorción excelente de ultravioleta y de calor.

30 Documento JP H11-60269 (1999) divulga un vidrio absorbente de ultravioleta transparente incoloro. Este vidrio se proporciona mediante la incorporación de 0,02 a 0,07% en peso de óxido de erbio como agente de pérdida de color en un vidrio de sosa-cal que contiene 0,3 a 0,6% en peso de óxido de cerio y $\leq 0,05\%$ en peso de óxido de hierro. La incorporación del óxido de cerio proporciona este cristal con efecto de absorción de luz ultravioleta. Color amarillento debido al óxido de hierro y óxido de cerio puede ser corregido debido al color de rosado pálido del óxido de erbio, volviéndose prácticamente incoloro.

35 Como se puede apreciar los materiales primas de vidrio (por ejemplo, sílice, ceniza de soda, dolomita y/o piedra caliza) típicamente incluyen ciertas impurezas tales como el hierro. La cantidad total de hierro presente en la presente memoria se expresa en términos de Fe_2O_3 de acuerdo con la práctica estándar. Sin embargo, típicamente no, todo el hierro está en el de Fe_2O_3 . En su lugar, el hierro está presente normalmente tanto en el estado ferroso (Fe^{2+} ; expresado en la presente memoria como FeO , aun cuando todo el hierro en estado ferroso el cristal no puede ser en forma de FeO) y el estado férrico (Fe^{3+}). El hierro en el estado ferroso (Fe^{2+} ; FeO) es un colorante azul verdoso, mientras que el hierro en estado férrico (Fe^{3+}) es un colorante amarillo-verde. El colorante azul-verde de hierro ferroso (Fe^{2+} ; FeO) es de particular preocupación cuando se trata de lograr un vidrio de color bastante claro o neutral, ya que como colorante fuerte se introduce de color significativo en el vidrio. Aunque el hierro en estado férrico (Fe^{3+}) es también un colorante, que es de menor preocupación cuando se trata de lograr un vidrio de color bastante claro ya que el hierro en estado férrico tiende a ser más débil como un colorante que su homólogo estado ferroso.

50 En vista de lo anterior, es evidente que existe una necesidad en la técnica de una nueva composición de vidrio que permite que un vidrio tenga un color bastante claro y/o una transmisión visible alta, sin tener que recurrir a materiales primas de vidrio extremadamente puros (es decir, libre de hierro).

Resumen de la invención

Un objeto de esta invención es proporcionar un vidrio que tiene un color bastante claro y/o transmisión visible alta.

55 Ciertas formas de realización de ejemplo de la invención cumplen uno o más de los objetos mencionados anteriormente y/o necesidades al proporcionar un procedimiento de fabricación de vidrio, según la reivindicación 11.

Ciertas formas de realización de ejemplo de esta invención cumplen uno o más de los objetos mencionados anteriormente y/o necesidades al proporcionar un vidrio de acuerdo con la reivindicación 1.

Descripción detallada de ciertas realizaciones de esta invención

5 Vidrios de acuerdo con diferentes formas de realización de esta invención se pueden usar, por ejemplo, en la industria del automóvil (por ejemplo, parabrisas, lunetas posteriores, ventanas laterales, etc), en aplicaciones arquitectónicas, para aplicaciones de vidrio con dibujos, aplicaciones de células solares, y/o en otras aplicaciones apropiadas.

10 Ciertos vidrios de acuerdo con esta invención utilizan vidrio plano de sosa-cal-sílice como su composición/vidrio de base. Además de la composición/vidrio de base, una porción colorante única se proporciona con el fin de alcanzar un vidrio que está bastante claro en color y/o tiene una transmisión visible alta. Un ejemplo vidrio de base de sosa-cal-sílice de acuerdo con ciertas realizaciones de esta invención, sobre una base de porcentaje en peso, incluye los siguientes ingredientes básicos:

TABLA 1: EJEMPLO DE VIDRIO DE BASE

Ingrediente	% en peso
SiO ₂	67 a 5%
Na ₂ O	10 a 20%
CaO	5 a 15%
MgO	0 a 5%
Al ₂ O ₃	0 a 5%
K ₂ O	0 a 5%
BaO	0 a 1%

15 Otros ingredientes menores, incluyendo varias ayudantes de refinación convencionales, tales como SO₃, Carbono, y similares también pueden ser incluidos en el vidrio de base. En ciertas formas de realización, por ejemplo, en la presente memoria, vidrio puede estar hecha de los materiales primas de lote arena de sílice, ceniza de soda, dolomita, piedra caliza, con el uso de la torta de sal (SO₃) y/o sales de Epsom (por ejemplo, aproximadamente una combinación 1:1 de los dos) como agentes de refinación. Preferiblemente, vidrio basado en soda-cal-sílice en este documento incluye en peso de alrededor del 10 a 15% de Na₂O y desde aproximadamente el 6 a 12% de CaO. Mientras que un vidrio de base de sosa-cal-sílice como se ha expuesto anteriormente se prefiere en ciertas formas de realización de esta invención, esta invención no está tan limitada. Por lo tanto, otros vidrios de base (por ejemplo, vidrio de borosilicato) se pueden emplear en lugar en formas de realización alternativas de la presente invención.

25 Además del vidrio de base (por ejemplo, véase la Tabla 1 anterior), en la fabricación de vidrio de acuerdo con la presente invención el lote de vidrio incluye materiales (incluyendo colorantes y/o oxidantes) que hacen que el vidrio resultante sea bastante neutral en color y/o tenga una alta transmisión de luz visible. Estos materiales pueden estar presentes ya sea en las materias primas (por ejemplo, pequeñas cantidades de hierro), o se puede añadir a los materiales de vidrio de base en el lote (por ejemplo, cerio, erbio, etc.) En ciertas formas de realización preferidas, el vidrio resultante tiene transmisión visible de al menos 75%, más preferiblemente al menos 80%, y lo más preferiblemente al menos 85%.

30 En ciertas formas de realización de esta invención, además del vidrio de base, el lote de vidrio incluye materiales como se exponen en la Tabla 2 a continuación (en términos de porcentaje en peso de la composición de vidrio total):

35

Tabla 2: LOTE DE VIDRIO DE EJEMPLO DE LA PRIMERA FORMA DE REALIZACIÓN

Ingrediente	General (% en peso)	Más preferido	Lo más preferido
hierro total (expresado como Fe ₂ O ₃):	0,01 a 0,30%	0,02 a 0,20%	0,03 a 0,15%
óxido de erbio (por ejemplo, Er ₂ O ₃):	0,01 a 0,30%	0,02 a 0,20%	0,03 a 0,13%
óxido de cerio (por ejemplo, CeO ₂):	0,005 a 0,30%	0,01-0,18%	0,03 a 0,12%

40 El lote se funde y vidrio es formado mediante el proceso conocido de flotación. Opcionalmente, en formas de realización de ejemplo de la invención, el óxido de neodimio (p.ej., Nd₂O₃) se puede añadir al lote, como se ejemplifica a continuación en la Tabla 3 de acuerdo con una segunda formas de realización de ejemplo de la presente invención (el material enumerado en la Tabla 3 se añade al vidrio de base que se ha descrito anteriormente).

TABLA 3: LOTES DE VIDRIO DE EJEMPLO DE LA SEGUNDA FORMA DE REALIZACIÓN

Ingrediente	General (% en peso)	Más preferido	Lo más preferido
hierro total (expresado como Fe ₂ O ₃):	0,01 a 0,30%	0,02 a 0,20%	0,03 a 0,15%
óxido de erbio (por ejemplo, Er ₂ O ₃):	0,01 a 0,30%	0,02 a 0,20%	0,03 a 0,13%

Ingrediente	General (% en peso)	Más preferido	Lo más preferido
óxido de cerio (CeO ₂):	0,005 a 0,30%	0,01 a 0,18%	0,03 a 0,12%
óxido de neodimio (p.ej., Nd ₂ O ₃):	0,005 a 0,15%	0,010 a 0,050%	0,010 a 0,030%

En ciertas formas de realización de la presente invención (por ejemplo, formas de realización primera y/o segunda arriba), la porción colorante está sustancialmente libre de otros colorantes (que no sea potencialmente cantidades traza). Sin embargo, se debe apreciar que las cantidades de otros materiales (por ejemplo, ayudantes de refinación, ayudantes de fusión, colorantes y/o impurezas) pueden estar presentes en el vidrio en ciertas otras formas de realización de esta invención sin quitar del (de los) propósito(s) y/o objetivo(s) de la presente invención. Se observa que mientras que la presencia de óxido de cerio se prefiere en muchas formas de realización de esta invención, no se requiere en todas las formas de realización. Además, es posible utilizar poco o nada de Er en ciertas formas de realización de esta invención.

En formas de realización comparativas no de acuerdo con esta invención, el óxido de cerio (por ejemplo, de CeO₂) puede ser reemplazado por NaNO₃ en el lote de vidrio; véase las formas de realización tercera, cuarta y quinta a continuación (los materiales de lote en las Tablas 4 a 6 a continuación se añaden a los materiales primas de vidrio de base descritas anteriormente).

TABLA 4: LOTE DE VIDRIO de Ejemplo comparativo

Ingrediente	General (% en peso)	Más preferido	Lo más preferido
hierro total (expresado como Fe ₂ O ₃):	0,01 a 0,30	0,02% a 0,20%	0,03 a 0,15%
óxido de erbio (por ejemplo, Er ₂ O ₃):	0,01 a 0,30%	0,02 a 0,20%	0,03 a 0,13%
nitrate de sodio (NaNO ₃):	0,1 a 2,0%	0,2 a 1,5%	0,3 a 1,2%

TABLA 5: LOTE DE VIDRIO de Ejemplo comparativo

Ingrediente	General (% en peso)	Más preferido	Lo más preferido
hierro total (expresado como Fe ₂ O ₃):	0,01 a 0,30%	0,02 a 0,20%	0,03 a 0,15%
óxido de erbio (por ejemplo, Er ₂ O ₃):	0,01 a 0,30%	0,02 a 0,20%	0,03 a 0,13%
nitrate de sodio (NaNO ₃):	0,1 a 2,0%	0,2 a 1,5%	0,3 a 1,2%
óxido de neodimio (p.ej., Nd ₂ O ₃):	0,005 a 0,15%	0,010 a 0,050%	0,010 a 0,030%

TABLA 6: LOTE DE VIDRIO DE EJEMPLO DE LA TERCERA FORMA DE REALIZACIÓN

Ingrediente	General (% en peso)	Más preferido	Lo más preferido
hierro total (expresado como Fe ₂ O ₃):	0,01 a 0,30%	0,02 a 0,20%	0,03 a 0,15%
óxido de erbio (por ejemplo, Er ₂ O ₃):	0,01 a 0,30%	0,02 a 0,20%	0,03 a 0,13%
óxido de cerio (por ejemplo, CeO ₂):	0 a 0,30%	0 a 0,18%	0 a 0,12%
nitrate de sodio (NaNO ₃):	0 a 2,0%	0,2 a 1,5%	0,3 a 1,2%

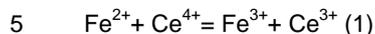
En la tercera forma de realización (véase Tabla 6), óxido de cerio (por ejemplo, CeO₂) y nitrate de sodio (NaNO₃) se pueden combinar como oxidantes, con el fin de provocar los efectos de las ecuaciones (1) y (2) a continuación. En consecuencia, tanto el óxido de cerio y/o el nitrate de sodio se pueden proporcionar en esta forma de realización.

Se hace notar que en ciertas formas de realización de la presente memoria, la cantidad de hierro total puede incluso ser menos de 0,10%.

Los lotes anteriores se funden y el proceso de flotación es utilizado para formar vidrio (por ejemplo, vidrio de sosa cal sílice) de una manera conocida.

La cantidad total de hierro presente en el lote de vidrio y en el vidrio resultante, es decir, en la porción colorante del mismo, se expresa en la presente memoria en términos de Fe₂O₃ de acuerdo con la práctica estándar. Esto, sin embargo, no implica que todo el hierro está en realidad en la forma de Fe₂O₃ (véase el análisis anterior al respecto). Asimismo, la cantidad de hierro en el estado ferroso (Fe²⁺) se da en la presente memoria como FeO, aun cuando todo el hierro en estado ferroso en el lote de vidrio o de vidrio no puede ser en forma de FeO. Como se mencionó anteriormente, el hierro en estado ferroso (Fe²⁺; FeO) es un colorante azul verdoso, mientras que el hierro en estado férrico (Fe³⁺) es un colorante amarillo-verde, y el colorante azul-verde de hierro ferroso es de particular interés, ya que como colorante fuerte que introduce significativo de color en el vidrio que a veces puede no ser deseable cuando se trata de lograr un color neutro o claro.

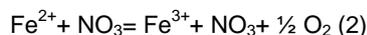
De acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención, la presencia de óxido de cerio (por ejemplo, de CeO_2) como oxidante en el lote de vidrio actúa como un decolorante químico ya que durante la fusión del lote de vidrio hace que el hierro en estado ferroso (Fe^{2+} ; FeO) se oxide al estado férrico (Fe^{3+}) como se ilustra por la siguiente ecuación:



La ecuación (1) muestra que la presencia de óxido de cerio en el lote de vidrio hace que una cantidad del colorante azul-verde fuerte de hierro ferroso (Fe^{2+} ; FeO) se oxide al colorante más débil de hierro férrico (Fe^{3+}) de color amarillo-verde durante la fusión de vidrio (nota: algo de hierro en estado ferroso generalmente permanecerá en el vidrio resultante, como puede potencialmente algún Ce^{4+}). En consecuencia, una parte importante del CeO_2 añadido al lote de vidrio original antes de la fusión se transforma durante la fusión en Ce_2O_3 que está presente en el vidrio resultante. La oxidación antes mencionado del hierro tiende a reducir la coloración del vidrio, y no disminuye significativamente la transmisión de luz visible del vidrio resultante (en ciertos casos, esto puede incluso causar la transmisión visible a aumentar). Sin embargo, los expertos en la técnica apreciarán que existe todavía coloración significativa en el vidrio debido al hierro férrico si sólo se proporcionan el hierro y el óxido de cerio. En otras palabras, se ha encontrado que la adición de óxido de cerio a vidrio que contiene únicamente hierro no es suficiente para lograr un color deseado bastante claro o neutral.

Se observa que, como Fe_2O_3 , la frase "óxido de cerio" como se usa aquí, se refiere al total de óxido de cerio (es decir, incluyendo óxido de cerio en tanto el estado de Ce^{4+} como de Ce^{3+}).

Como se mencionó anteriormente, el óxido de cerio puede ser suplementado con nitrato de sodio en formas de realización de ejemplo de esta invención. En formas de realización en las que el nitrato de sodio (NaNO_3) es suministrado al vidrio (por ejemplo, véase la Tabla 6 más arriba), funciona de una manera similar al óxido de cerio, como se muestra en la siguiente ecuación (pero tenga en cuenta el potencial de burbujas de oxígeno). En particular, como el óxido de cerio, nitrato de sodio se puede añadir al lote de vidrio como oxidante para causar que una cantidad del colorante fuerte azul-verde de hierro ferroso (Fe^{2+} ; FeO) se oxide al colorante más débil de color amarillo-verde de férrico hierro (Fe^{3+}) durante la fusión de vidrio (nota: algo de hierro en estado ferroso generalmente permanecerá en el vidrio resultante):



Los expertos en la técnica reconocerán que la mayoría del nitrato (por ejemplo, nitrato de sodio) que se añade al lote de vidrio se descompone durante la fusión de modo que algo se quema como NO_x mientras que otras partes de la misma terminan en el vidrio como Na_2O . Mientras que el nitrato de sodio (NaNO_3) se utiliza como oxidante en las Tablas 4-6 más arriba, la presente invención no está tan limitada. Por ejemplo, KNO_3 puede utilizarse en lugar de o además de nitrato de sodio en formas de realización alternativas de la presente invención.

Con el fin de compensar el color causado por el hierro férrico resultante de la adición del óxido de cerio y/o nitrato de sodio, se ha encontrado que la adición de óxido de erbio (p.ej., Er_2O_3 o cualquier otra forma estequiométrica adecuada) y/o óxido de neodimio (p.ej., Nd_2O_3 de cualquier forma estequiométrica adecuada) hace que el color del vidrio resultante sea más clara (es decir, más neutro a medida que el (los) valor(es) de color a^* y/o b^* se mueven hacia el 0 neutral). Óxido de erbio actúa como un colorante de color rosa, mientras que el óxido de neodimio actúa como un colorante púrpura. Uno o ambos de Er y/o Nd aparentemente actúa para compensar físicamente el color de hierro, con lo que el color del vidrio sea más neutral que es deseable en ciertas formas de realización de esta invención, al tiempo que permite que el vidrio mantenga aún la transmisión visible alta.

Se apreciará por los expertos en la técnica que la adición de óxido de cerio y/o nitrato de sodio (véanse las ecuaciones (1) y (2) arriba) resulta en un vidrio con un valor "redox" más bajo(es decir, menos de hierro en el estado ferroso FeO). A este respecto, la proporción de hierro total en el estado ferroso (FeO) se utiliza para determinar el estado redox del vidrio, y redox se expresa como la relación de $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, que es el porcentaje en peso (%) de hierro en estado ferroso (FeO) dividido por el porcentaje en peso (%) de hierro total (expresado como Fe_2O_3) en el vidrio resultante. Debido a la presencia del óxido de cerio y/o nitrato de sodio, el redox del vidrio de acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención es bastante baja; en particular, vidrio de acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención puede tener un valor de redox (es decir, $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) de menos de o igual a 0,25, más preferiblemente menos de o igual a 0,20, y aún más preferiblemente menos de o igual a 0,15, y lo más preferiblemente menos de o igual a 0,13. Además, vidrio resultante de acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención pueden incluir hierro en el estado ferroso (FeO) en una cantidad (% en peso) de menos de o igual a 0,020%, más preferiblemente menos de o igual a 0,015%, y más preferiblemente menos de o igual a 0,011%.

Se observa que el vidrio según la presente invención se hace a menudo a través del proceso de flotación conocido en la que se utiliza un baño de estaño. Así pues, se apreciará por los expertos en la técnica que, como resultado de formar el vidrio en estaño fundido en determinadas formas de realización de ejemplo, pequeñas cantidades de estaño o de óxido de estaño pueden migrar a las áreas superficiales del vidrio en la cara que estaba en contacto con

el baño de estaño durante la fabricación (es decir, típicamente, el vidrio flotado puede tener una concentración de óxido de estaño de 0,05% o más (en peso) en las primeras pocas micras por debajo de la superficie que estaba en contacto con el baño de estaño).

- 5 En vista de lo anterior, vidrio de acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención logra un color neutro o sustancialmente clara y/o transmisión visible alta. En ciertas formas de realización, vidrio resultante de acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención se puede caracterizar por una o más de las siguientes características ópticas transmisoras o color cuando se mide a un espesor de aproximadamente 1 mm a 6 mm (más preferiblemente un espesor de alrededor de 5,5 a 5,6 mm (0,219 pulgadas), lo que es un espesor no limitante usado para los propósitos de referencia solamente) (Lta es % de transmisión visible):

10 TABLA 7: CARACTERÍSTICAS DE ALGUNOS formas de realización de ejemplo

Característica	General	Más preferido	Lo más preferido
Lta (III. C. 2 gr.):	> = 75%	> = 80%	> = 85%
% UV (III. C. 2 gr.):	<= 85%	<= 80%	<= 75%
% TS (III. C. 2 gr.):	<= 90%	<= 87%	<= 85%
% FeO (% en peso):	<= 0,020%	<= 0,015%	<= 0,011%
L* (III.D65, 10 gr.):	90 a 100	n/a	n/a
a* (III. D65, 10 gr.):	-1,0 a +1,0	-0,60 a +0,60	-0,30 a +0,50
b* (III. D65, 10 gr.):	-1,0 a +1,5	-0,70 a +1,0	-0,30 a +0,40

- 15 Como se puede ver en la Tabla 7 anterior, vidrio de ciertas formas de realización de esta invención consiguen características deseadas de color bastante claro y/o transmisión visible alta, mientras que no requieren la eliminación de hierro de la composición de vidrio. Esto se puede conseguir mediante la provisión de las combinaciones de materiales únicas descritas en la presente memoria.

EJEMPLOS

- 20 Vidrio de ejemplo de esta invención se puede preparar a partir de ingredientes de lote mediante técnicas bien conocidas de fusión de vidrio y de refinado. El siguiente lote aproximado de vidrio de base se utilizó para los Ejemplos en la presente memoria (nota: los siguientes ingredientes en el lote enumerados suman hasta 100% en peso una vez que los óxidos de los mismos se justifican; por lo que no necesitan sumar hasta cien como materia prima):

Ingrediente de lote para el Vidrio de Base	Partes en peso
arena	71,5
ceniza de sosa	23,7
dolomita	18,32
caliza	6,1
Sal de Epsom	0,9

- 25 Además de los materiales anteriores de lote de vidrio de base, los materiales indicados a continuación estaban presentes en el(los) lote(s) original(es) para los Ejemplos (cantidades compuesto dado %en peso). Se observa que los Ejemplos 1 a 5 y 7 a 8 están de acuerdo con ejemplos de formas de realización diferentes de esta invención, mientras CA, CB EX-6 y CC son ejemplos comparativos proporcionados para fines de comparación. En particular, el Ejemplo Comparativa A (CA) debe compararse con los Ejemplos 1 a 3 de la presente invención, ya que todos ellos tienen la misma cantidad de hierro total, mientras que el Ejemplo Comparativo B (CB) se debe comparar con los Ejemplos 4 a 5 de la presente invención, ya todos ellos tienen la misma cantidad total de hierro, y el Ejemplo Comparativo C (CC) debe compararse con los Ejemplos 7 a 8 de la presente invención, ya que todos ellos tienen la misma cantidad de hierro total.

35 Materiales de lote en Ejemplos 1 a 8 (ADEMÁS DEL LOTE DE BASE)

Compuesto	CA 1	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	CB	Ej.4	Ej. 5	CC	Comp. Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Fe ₂ O ₃ :	0,102	0,102	0,102	0,102	0,09	0,09	0,09	0,033	0,033	0,033	0,033
Er ₂ O ₃ :	0	0,06	0,08	0,11	0	0,086	0,08	0	0	0,10	0,09
CeO ₂ :	0	0,035	0,035	0,035	0	0,066	0,06	0	0,08	0,10	0,09
Nd ₂ O ₃ :	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0,02	0,03	0,025

5 Los lotes se fundieron y vidrio se formó usando técnicas conocidas. Características solares para los vidrios de Ejemplo resultantes eran como sigue en la tabla siguiente, con las mediciones a continuación tomadas después de la fusión y formación del vidrio. Se observa que Lta (% de transmisión visible), % de transmisión de UV, y %TS se midieron usando Ill. C, observador 2 grados, mientras que las coordenadas de color transmisoro L*, a* y b* (CIE) se midieron usando Ill. D65, observador 10 grados. Por otra parte, Dom. λ es sinónimo de longitud de onda dominante, y Pe significa pureza de excitación. Todas las muestras de vidrio eran aproximadamente de 0,219 pulgadas de espesor (alrededor de 5,5 a 5,6 mm de espesor).

CARACTERÍSTICAS DE LOS VIDRIOS Ejemplos 1 a 8

Característica	CA	Ej. 1	Ej. 2	Ex. 3	CB	Ej. 4	Ej. 5	CC	Comp. Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
Lta%	88,4	88,0	87,7	86,2	88,8	89,7	89,4	88,0	89,6	89,0	88,5
% UV	74,5	68,9	74,8	73,6	76,9	65,9	66,4	76,2	65,9	63,2	63,6
%TS	79,6	83,1	81,3	79,8	79,2	84,5	84,0	79,5	84,9	86,0	84,9
FeO (% en peso)	,0232	,011	,0177	,0191	,0254	,009	,0104	,023	,0079	,0042	,0065
Dom. λ (nm)	498	562	487	487	493	573	564	492	537	566	581
Pe%	0,64	0,37	0,24	0,22	0,9	0,48	0,27	0,96	0,25	0,07	0,07
L*	95,5	95,2	95,1	94,4	95,7	95,8	95,7	93,6	95,9	95,6	95,4
a*	-1,54	-0,34	-0,18	-0,15	-1,49	-0,1	-0,21	-1,41	-0,72	0,09	-0,05
b*	0,24	0,51	-0,12	-0,11	-0,15	0,58	0,39	-0,29	0,47	0,11	0,14

10 Se puede observar a partir de lo anterior que los vidrios de acuerdo con diferentes formas de realización de la presente invención (Ejemplos 1 a 5 y 7 a 8) tienen una o más de las ventajas de ejemplo siguientes sobre los ejemplos comparativos (CA, CB y CC): (i) vidrios de acuerdo con los Ejemplos 1 a 5 y 7 a 8 tenían un color más neutro que los Ejemplos Comparativos respectivos CA, CB y CC (se hace notar que los ejemplos comparativos no incluyen erbio o cerio), (ii) los vidrios de acuerdo con los Ejemplos 1 a 5 y 7 a 8 tenían menos FeO (es decir, menos de hierro en estado ferroso) que los ejemplos respectivos (CA, CB y CC), aunque los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos para la comparación con el mismo tenían la misma cantidad de hierro total; y/o (iii) los vidrios de acuerdo con los Ejemplos 1 a 5 y 7 a 8 tenían una menor pureza de excitación (Pe) que los Ejemplos Comparativos respectivos CA, CB y CC. Alta transmisión visible (Lta) se mantuvo en los Ejemplos 1 a 5 y 7 a 8.

20 Con respecto al color, se puede observar por ejemplo que el Ejemplo 1 se caracterizó por un color a* mucho más neutro que CA (es decir, a* estaba más cerca de cero en el Ejemplo 1 que en CA); compárense a* = -0,34 del Ejemplo 1 con un a* del Ejemplo Comparativo A (CA). De una manera similar, se puede observar por ejemplo que el Ejemplo 4 tenía un color a* mucho más neutro que CB (es decir, a* estaba más cerca de cero en el Ejemplo 4 que en CB); compárense a* = -0,1 del Ejemplo 4 con a* = 1,49 del Ejemplo Comparativo B (CB). De una manera similar, se puede observar por ejemplo que el Ejemplo 7 tenía un color a* mucho más neutro que CC (es decir, a* más cerca de cero en el Ejemplo 7 que en CC); compárense a* = 0,09 del Ejemplo 7 con un a* = -1,41 del Ejemplo Comparativo C (CC). El color neutro mejorado de formas de realización de ejemplo de esta invención es el resultado de las combinaciones de material únicas usadas en vidrios de acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención.

30 Ciertos ejemplos de acuerdo con otras formas de realización de esta invención se exponen a continuación (el mismo vidrio de base de arriba para otros ejemplos), donde los ejemplos 10 a 11 son comparativos utilizando nitrato de sodio y en lugar de o además de óxido de cerio. Se observa que los Ejemplos 9 a 11 diferían de los Ejemplos 1 a 8 anteriores en que para los Ejemplos 9 a 11 cada muestra de vidrio fue de sólo 4,1 mm (0,161 pulgadas) de espesor.

35 Materiales de lote en Ejemplos 9 a 11 (ADEMÁS DEL LOTE DE BASE)

Compuesto	Ej. 9	Comp. Ej.10	Comp. Ej.11
Fe ₂ O ₃ :	0,054	0,055	0,048
Er ₂ O ₃ :	0,06	0	0
CeO ₂ :	0,06	0,09	0
NaNO ₃ :	0	0,5	0,78
Nd ₂ O ₃ :	0	0	0

Los lotes de arriba se fundieron y se formó vidrio usando técnicas conocidas. Características solares para los vidrios de Ejemplo resultantes eran como sigue en la tabla siguiente, con las mediciones a continuación tomadas después de la fusión y formación del vidrio.

CARACTERÍSTICAS DE LOS VIDRIOS DE EJEMPLOS 9 a 11

Característica	Ej. 9	Comp. Ej. 10	Comp. Ej. 11
Lta%	90,43	91,32	90,75
% UV	71,81	72,63	77,73
%TS	87,78	90,54	88,14
FeO (% en peso)	0,0031	0,0007	0,0048
Dom. λ (nm)	578	570	566
Pe%	0,63	0,41	0,53
L*	96,11	96,52	96,29
a*	0,09	-0,18	-0,36
b*	0,67	0,5	0,67

5 Como en los ejemplos anteriores, se puede ver que los Ejemplos 9 a 11 tienen un color mejorado (más neutro) y alta transmisión visible con relación a los ejemplos comparativos, aunque de menor espesor. Se observa que los Ejemplos 9 a 11 utilizaron una menor cantidad de hierro total que los Ejemplos 1 a 8. Ejemplo ilustra que de acuerdo con formas de realización de ejemplo de esta invención, el vidrio puede incluso tener una transmisión visible de al menos 90% cuando tiene un espesor de referencia de aproximadamente 4,1 mm (0,161 pulgadas).

10 Los términos y las características, de la transmitancia de la luz ultravioleta (% UV), longitud de onda dominante y pureza de excitación (es decir, % de "pureza", o Pe) son en términos de la técnica bien entendidos, como lo son sus técnicas de medición. Tales términos se utilizan en la presente memoria, de acuerdo con su significado bien conocido, por ejemplo, véase Patente US nº 5.308.805. En particular, la transmitancia ultravioleta (%UV) se mide en este documento usando masa de aire de Parry Moon = 2 (300 a 400 nm inclusiva, integrada usando la regla de Simpson con intervalos de 10 nm). Longitud de onda dominante (DW) se calcula y se mide convencionalmente de acuerdo con la publicación antes mencionada CIE 15.2 (1986) y ASTM: E 308-90. El término "longitud de onda dominante" incluye tanto la longitud de onda real medida y, donde aplicable, su complemento calculado. Pureza de excitación (Pe o % de "pureza") se mide convencionalmente de acuerdo con la Publicación CIE 15.2 (1986) y ASTM: E 308-90.

20 Una vez dada la divulgación anterior muchas otras características, modificaciones y mejoras serán evidentes para el experto en la técnica. Dichas características, modificaciones y mejoras se consideran por lo tanto una parte de esta invención, cuyo alcance debe ser determinado por las siguientes reivindicaciones:

REIVINDICACIONES

1. Vidrio que comprende:

Ingrediente	% en peso
SiO ₂	67-75%
Na ₂ O	10-20%
CaO	5-15%
MgO	0-5%
Al ₂ O ₃	0-5%
K ₂ O	0-5%
hierro total (expresado como Fe ₂ O ₃)	0,03 a 0,15%
óxido de erbio	0,03 a 0,13%
óxido de cerio	0,03 a 0,12%.

5 en el que el vidrio tiene un espesor de aproximadamente 1 mm a 6 mm y una transmisión visible de al menos 75%, un transmisor de un valor de color a* de -1,0 a +1,0, y un valor de color b* transmisor de -1,0 a 1,5 .

2. El vidrio de la reivindicación 1, en el que el vidrio comprende además de 0,005 a 0,15% de óxido de neodimio.

10 3. El vidrio de la reivindicación 2, en el que el vidrio comprende además de 0,010 a 0,050% óxido de neodimio.

4. El vidrio de la reivindicación 1, en el que el vidrio tiene un valor redox (FeO / Fe₂O₃) <= 0,20.

15 5. El vidrio de la reivindicación 4, en el que el vidrio tiene un valor redox (FeO / Fe₂O₃) <= 0,15.

6. El vidrio de la reivindicación 5, en el que el vidrio tiene un valor redox (FeO / Fe₂O₃) <= 0,13.

7. El vidrio de la reivindicación 1, en el que el vidrio comprende, además, menos de o igual a 0,020% FeO.

20 8. El vidrio de la reivindicación 7, en el que el vidrio comprende, además, menos de o igual a 0,015% FeO.

9. El vidrio de la reivindicación 8, en el que el vidrio comprende, además, menos de o igual a 0,011% FeO.

25 10. El vidrio de la reivindicación 1, en el que el vidrio tiene una transmisión visible de al menos 80%, preferiblemente de al menos 85%.

11. Un procedimiento de fabricación de vidrio, comprendiendo el procedimiento:

proporcionar un lote de vidrio que comprende:

Ingrediente	% en peso
SiO ₂	67-75%
Na ₂ O	10-20%
CaO	5-15%
MgO	0-5%
Al ₂ O ₃	0-5%
K ₂ O	0-5%
hierro total (expresado como Fe ₂ O ₃)	0,02 a 0,20%
óxido de erbio	0,02 a 0,20%
óxido de cerio	0,01 a 0,18%
óxido de cerio y un nitrato	0,01 a 2,0%
óxido de neodimio	0 a 0,15%

30 fundir el lote y formar de un vidrio resultante que tiene un espesor de aproximadamente 1 mm a 6 mm y una transmisión visible de al menos 75%, un valor de color a* transmisor de -1,0 a +1,0, y un valor de color b*

ES 2 392 338 T3

transmisivo de -1,0 a 1,5, en el que el nitrato comprende al menos uno de nitrato de potasio (KNO_3) y nitrato de sodio (NaNO_3).

- 5
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el vidrio tiene un valor redox ($\text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$) $\leq 0,20$, preferiblemente $\leq 0,15$ y lo más preferentemente $\leq 0,13$.
13. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que después de la fusión el vidrio comprende menos de o igual a 0,020% FeO, preferiblemente menos de o igual a 0,015% FeO y lo más preferiblemente menos de o igual a 0,011% FeO.
- 10
14. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el vidrio tiene una transmisión visible de al menos 80%.