

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 001**

51 Int. Cl.:

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04766477 .6**

96 Fecha de presentación: **11.08.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1680371**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.07.2006**

54 Título: **Vidrio de baja transmisión luminosa**

30 Prioridad:

13.08.2003 BE 200300446

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

04.01.2013

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

04.01.2013

73 Titular/es:

**AGC GLASS EUROPE (100.0%)
CHAUSSEE DE LA HULPE 166
1170 Bruxelles (WATERMAEL-BOITSFORT), BE**

72 Inventor/es:

**DELMOTTE, LAURENT;
DIEU, VÉRONIQUE y
VAN DEN NESTE, MARC**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 394 001 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

Vidrio de baja transmisión luminosa.

La invención se refiere a unas composiciones de vidrios de tipo silico-sodo-cálcico de baja transmisión luminosa, típicamente unas transmisiones que, para una hoja de 4 mm de grosor, no son superiores a 20%.

5 La expresión "vidrio sodo-cálcico" se utiliza en la presente memoria en el sentido amplio y se refiere a cualquier vidrio que contiene los constituyentes siguientes (porcentajes en peso):

SiO₂ 66 a 75%

Na₂O 10 a 20%

CaO 5 a 15%

10 MgO 0 a 5%

Al₂O₃ 0 a 5%

K₂O 0 a 5%

15 Este tipo de vidrio encuentra un uso muy amplio en el campo de los acristalamientos para la construcción o el automóvil, por ejemplo. Se fabrica habitualmente en forma de cinta mediante el procedimiento de flotado. Una cinta de este tipo puede ser recortada en hojas que pueden ser bombeadas a continuación o sufrir un tratamiento de refuerzo de sus propiedades mecánicas, por ejemplo un temple térmico.

20 Generalmente, es necesario aplicar las propiedades ópticas de una hoja de vidrio a un iluminante estándar. En la presente descripción, se utilizan 2 iluminantes estándares, el iluminante C y el iluminante A definidos por la Comisión Internacional de la Iluminación (C.I.E.). El iluminante C representa la luz media del día que tiene una temperatura de color de 6700 K. Este iluminante es útil sobre todo para evaluar las propiedades ópticas de los acristalamientos destinados a la construcción. El iluminante A representa la radiación de un radiador de Planck a una temperatura de aproximadamente 2856 K. Este iluminante representa la luz emitida por unos faros de coche y está destinado esencialmente a evaluar las propiedades ópticas de los acristalamientos destinados al automóvil. La Comisión Internacional de la Iluminación ha publicado asimismo un documento titulado "Colorimétrie, Recommandations Officielles de la C.I.E." (mayo de 1970) que describe una teoría según la cual se definen las coordenadas colorimétricas para la luz de cada longitud de onda del espectro visible de manera que puedan ser representadas en un diagrama que tiene unos ejes ortogonales x e y, denominado diagrama tricromático C.I.E. 1931. Este diagrama tricromático muestra el lugar representativo de la luz de cada longitud de onda (expresada en nanómetros) del espectro visible. Esta zona se denomina "spectrum locus" y se afirma que la luz cuyas coordenadas se sitúan en este spectrum locus posee 100% de pureza de excitación para la longitud de onda apropiada. El spectrum locus está cerrado por una línea denominada línea de los púrpuras, que une los puntos del spectrum locus cuyas coordenadas corresponden a las longitudes de onda de 380 nm (violeta) y 780 nm (rojo). La superficie comprendida entre el spectrum locus y la línea de los púrpuras es la disponible para las coordenadas tricromáticas de cualquier luz visible. Las coordenadas de la luz emitida por el iluminante C por ejemplo, corresponden a x = 0,3101 e y = 0,3162. Este punto C se considera como representativo de la luz blanca y por ello tiene una pureza de excitación igual a cero para cualquier longitud de onda. Se pueden trazar unas líneas desde el punto C hacia el spectrum locus a cualquier longitud de onda deseada, y se puede definir cualquier punto situado en estas líneas no sólo mediante sus coordenadas x e y, sino también en función de la longitud de onda que corresponde a la línea sobre la cual se encuentra y de su distancia desde el punto C aplicado a la longitud total de la línea de longitud de onda. A partir de ese momento, se puede describir el color de la luz transmitida por una hoja de vidrio coloreado por su longitud de onda dominante y su pureza de excitación expresada en porcentaje.

45 Las coordenadas C.I.E. de la luz transmitida por una hoja de vidrio coloreado dependerán no sólo de la composición del vidrio, sino también de su grosor. En la presente descripción, así como en las reivindicaciones, todos los valores de la pureza de excitación P y de la longitud de onda dominante λ_D de la luz transmitida, están calculados a partir de las transmisiones específicas internas espectrales (TSI _{λ}) de una hoja de vidrio de 5 mm de grosor. La transmisión específica interna espectral de una hoja de vidrio se rige únicamente por la absorción del vidrio y se puede expresar por la ley de Beer-Lambert:

TSI _{λ} = e^{-EA _{λ}} en la que A _{λ} es el coeficiente de absorción del vidrio (en cm⁻¹) a la longitud de onda considerada, y E el grosor del vidrio (en cm). En una primera aproximación, TSI _{λ} puede estar representado asimismo por la fórmula

$$50 \quad (I_3 + R_2)/(I_1 - R_1)$$

en la que I₁ es la intensidad de la luz visible incidente en una primera cara de la hoja de vidrio, R₁ es la intensidad de la luz visible reflejada por esta cara, I₃ es la intensidad de la luz visible transmitida a partir de la segunda cara de la hoja de vidrio y R₂ es la intensidad de la luz visible reflejada hacia el interior de la hoja por esta segunda cara.

En la descripción siguiente, así como en las reivindicaciones, se utiliza también:

- 5 - la transmisión luminosa total para el iluminante A (TLA), medida para un grosor de 4 mm (TLA4). Esta transmisión total es el resultado de la integración entre las longitudes de onda de 380 y 780 de la expresión: $\sum T_{\lambda} \cdot R_{\lambda} \cdot S_{\lambda} / \sum R_{\lambda} \cdot S_{\lambda}$ en la que T_{λ} es la transmisión a la longitud de onda λ , E_{λ} es la distribución espectral del iluminante A y S_{λ} es la sensibilidad del ojo humano normal en función de la longitud de onda λ .
- la transmisión energética total (TE), medida para un grosor de 4 mm (TE4). Esta transmisión total es el resultado de la integración entre las longitudes de onda 300 y 2500 nm de la expresión: $\sum T_{\lambda} \cdot E_{\lambda} / \sum E_{\lambda}$ en la que E_{λ} es la distribución energética espectral del Sol a 30° por encima del horizonte.
- 10 - la selectividad (SE), medida por la relación entre la transmisión luminosa total para el iluminante A y la transmisión energética total (TLA/TE).

Los acristalamientos que presentan una fuerte absorción luminosa corresponden a una demanda tanto para la construcción como para las aplicaciones en el campo del automóvil. Además de la baja transmisión luminosa, lo más frecuentemente se demanda una transmisión energética muy baja.

15 La elección de las composiciones comprende también unas características relacionadas con el color en transmisión y en reflexión. La demanda para los vidrios muy absorbentes, es en particular para unas hojas que ofrecen una buena neutralidad. Ésta se caracteriza por el grado de pureza de coloración. Una buena neutralidad de coloración corresponde así a una pureza que es muy inferior a 10.

20 La formación de los vidrios que responden a un conjunto de condiciones de tipo de las indicadas anteriormente, necesita una elección de materiales colorantes particularmente delicada, aún más cuando a las prestaciones de los acristalamientos formados con estas composiciones se añaden unas condiciones sobre la elección de los materiales que se pueden utilizar, teniendo en cuenta en particular las exigencias propias de las técnicas de fabricación. Así, los materiales colorantes cuyo papel es absorber los infrarrojos se oponen a la uniformización de las temperaturas en los tanques de los hornos de fusión, los cuales son principalmente calentados por la parte superior y por radiación.

25 El documento US nº 5.877.103 describe unos vidrios grises que comprenden 40-180 ppm de CoO, 3-40 ppm de Se, 10-100 ppm de Cr₂O₃ y 1,05-1,80% de Fe₂O₃.

El objeto de la invención se obtiene mediante una composición de vidrio de tipo silico-sodo-cálcico que comprende unos elementos colorantes en las proporciones ponderales siguientes:

30	Fe ₂ O ₃	1,1 a 1,5% (hierro total en la composición)
	Co	150 a 200 ppm
	Cr ₂ O ₃	25 a 100 ppm
	Se	10 a 50 ppm
	MnO	menos de 600 ppm
	TiO ₂	menos de 0,1%

35 estando los constituyentes de la composición, y particularmente los elementos coloreados seleccionados en tales proporciones que la transmisión luminosa bajo un grosor de 4 mm, TLA4, sea menor que 20% y la transmisión energética, TE4 (Moon), sea también menor que 20%.

40 Además de los constituyentes principales enumerados anteriormente, las composiciones según la invención pueden incluir en primer lugar unos constituyentes en forma habitual de impurezas en las proporciones observadas tradicionalmente, y que proceden en particular de las materias primas utilizadas. Estas impurezas inevitables tienen sin embargo una influencia muy limitada en el establecimiento de las propiedades de los vidrios en cuestión.

Las composiciones según la invención pueden comprender también, llegado el caso, unos agentes colorantes suplementarios habituales en los vidrios tales como CeO₂, TiO₂, V₂O₅, NiO, etc.

45 Si cada uno de los constituyentes de la composición según la invención es conocido en sí por el tipo de propiedades que puede inducir y, llegado el caso, los inconvenientes que se atribuyen a su utilización, la complejidad de los sistemas considerados se debe al número de los constituyentes y a los múltiples compromisos necesarios para conseguir al mejor resultado buscado.

Así, el hierro férrico es uno de los principales actores que permite reducir la transmisión luminosa. Un fuerte contenido en hierro férrico conduce a una coloración en transmisión en los colores amarillo oscuro. Esta coloración

para volver a un matiz más neutro, debe ser compensada por medio de los otros constituyentes colorantes de la composición.

5 El hierro ferroso es un elemento importante. Confiere a la composición una parte significativa de su poder absorbente de la radiación infrarroja. Si los iones Fe^{3+} conducen a una ligera absorción de la luz visible de baja longitud de onda (410 y 440 nm), la presencia de Fe^{2+} confiere al vidrio una fuerte absorción para una banda de longitud de onda centrada a 1050 nm. Por esta razón, los iones Fe^{2+} son los que mandan la transmisión energética de los vidrios. El aumento de la concentración en hierro ferroso se acompaña de una disminución de la TE y de un aumento de la selectividad de los vidrios.

10 El hierro total en la composición no es mayor que 1,5% en peso y, preferiblemente, no es mayor que 1,35%. Asimismo, si el contenido no es menor que 1,1% en peso, es preferiblemente al menos igual a 1,2%.

Teniendo en cuenta los efectos respectivos del hierro ferroso y del hierro férrico, el ratio entre hierro ferroso y hierro total expresado en hierro férrico, que caracteriza el estado redox de la composición, se establece según la invención preferiblemente a un valor:

$$0,20 < \text{F}^{2+} / \text{Fe total} < 0,26$$

15 y de manera ventajosa a:

$$0,21 < \text{F}^{2+} / \text{Fe total} < 0,25$$

Aparte del hierro, los efectos de los demás agentes colorantes diferentes considerados individualmente para la elaboración de un vidrio son los siguientes (según "Le Verre" de H. Scholze - traducido por J. Le Dû - Institut du vidrio - Paris):

20 Cobalto: El grupo $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$ produce una coloración azul intenso, con una longitud de onda dominante casi opuesta a la proporcionada por el cromóforo hierro-selenio.

Cromo: La presencia del grupo $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6$ da lugar a unas bandas de absorción a 650 nm y proporciona un color verde claro. Una oxidación más fuerte da lugar al grupo $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4$ que provoca una banda de absorción muy intensa a 365 nm y proporciona una coloración amarilla.

25 Selenio: El catión Se^{4+} no tiene prácticamente ningún efecto colorante, mientras que el elemento no cargado Se^0 proporciona una coloración rosa. El anión Se^{2-} forma un cromóforo con los iones férricos presentes y confiere así una coloración marrón-rojo al vidrio.

Manganeso: Aparece en el vidrio en forma de $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_6$ prácticamente incoloro. Los vidrios ricos en alcalino presentan sin embargo un color violeta a causa del grupo $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6$.

30 Titanio: El TiO_2 en los vidrios proporciona una coloración amarilla. Para grandes cantidades, se puede obtener incluso el grupo $\text{Ti}^{\text{III}}\text{O}_6$ que colorea de violeta, incluso de marrón.

35 Las propiedades energéticas y ópticas de un vidrio que contiene varios agentes colorantes resultan por lo tanto de una interacción compleja entre éstos. En efecto, estos agentes colorantes tienen un comportamiento que depende en gran medida de su estado redox y por lo tanto de la presencia de otros elementos susceptibles de influir este estado.

40 Otras consideraciones además de las que se refieren a las propiedades colorantes de estos elementos intervienen también en la elección de las composiciones según la invención. Por ejemplo, la utilización del selenio en las composiciones según la invención es preferiblemente de forma relativa baja. La introducción de selenio en la composición es difícil debido a su volatilidad tan alta. Por otra parte, siendo la reglamentación en materia de emisiones en la atmósfera cada vez más exigente, para evitar deber proceder a una eliminación costosa del selenio presente en los humos, es preferible mantener su contenido tan bajo como sea posible en estos humos y por consiguiente en las composiciones en sí.

El selenio no está en la composición en unos contenidos mayores que 50 ppm. Preferiblemente este contenido es menor o igual que 40 ppm y puede ser tan bajo como 20 ppm o incluso 10 ppm.

45 El MnO , cuando está presente en la composición, no lo está en un contenido mayor que 600 ppm. El contenido en cromo, como mucho igual a 100 ppm, es preferiblemente menor o igual que 80 ppm, y puede ser tan bajo como 25 ppm.

El contenido en cobalto de las composiciones según la invención está comprendido entre 150 y 200 ppm. Está comprendido preferiblemente entre 160 y 190 ppm.

50 Ajustando lo mejor posible las proporciones de los diferentes constituyentes, la pureza de excitación, P, de las composiciones coloreadas según la invención, dicho de otra forma la neutralidad del color, que es siempre menor

que 10, es ventajosamente igual o menor que 5. De manera particularmente preferida para ciertas composiciones, es menor o igual que 4.

5 La transmisión luminosa TLA4, menor que 20%, puede ser llevada a unos valores sustancialmente más bajos, en particular menor que 19%. En el ámbito de la invención, para las utilizaciones consideradas, ya se trate de acristalamiento "automóvil" o de acristalamiento "construcción", la TLA4 no es preferiblemente menor que 14%.

La transmisión energética de los vidrios según la invención se mantiene ventajosamente tan baja como sea posible. Si es siempre igual o menor que 20%, es ventajosamente tal que la selectividad (relación TL/TE) sea igual o mayor que 1.

10 Los vidrios según la presente invención se pueden fabricar mediante unos procedimientos tradicionales. Como materias primas, se pueden utilizar unos materiales naturales, vidrio reciclado, escorias o una combinación de estos materiales. Los colorantes no se añaden necesariamente en la forma indicada, pero esta manera de proporcionar las cantidades de agentes colorantes añadidas, en equivalentes en las formas indicadas, responde a la práctica habitual. En la práctica, el hierro se añade en forma de óxido, el cobalto se añade en forma de sulfato hidratado, tal como $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, el cromo se añade en forma de bicromato tal como $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o en forma de cromito tal como $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{O}(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$. El cerio se introduce en forma de óxido o de carbonato. En cuanto al vanadio, se introduce en forma de óxido o de vanadato de sodio. El selenio, cuando está presente, se añade en forma elemental o en forma de selenita tal como Na_2SeO_3 o ZnSeO_3 .

15 Otros elementos están presentes a veces como impurezas en las materias primas utilizadas para fabricar el vidrio según la invención, ya sea en los materiales naturales, en el vidrio reciclado o en las escorias, pero cuando estas impurezas no confieren al vidrio unas propiedades que se sitúen fuera de los límites definidos anteriormente, se considera que estos vidrios están de acuerdo con la presente invención.

20 La presente invención se ilustrará mediante los ejemplos específicos de propiedades ópticas y de composiciones siguientes.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	* 10
Fe2O3 (%)	1,1	1,15	1,232	1,238	1,273	1,273	1,285	1,29	1,296	1,31
Co (ppm)	175	185	181	178	184	184	176	195	185	150
Cr2O3 (ppm)	100	25	31	62	40	52	65	60	42	30
Se (ppm)	30	35	47	36	40	35	31	43	47	30
FeO (%)	0,248	0,259	0,212	0,261	0,286	0,268	0,280	0,290	0,222	0,295
Fe2+/FeTot (%)	25	25	19,1	23,4	25	23,4	24,2	25	19	25
x	0,298	0,302	0,316	0,310	0,312	0,305	0,303	0,313	0,304	0,310
y	0,313	0,313	0,326	0,325	0,326	0,321	0,321	0,327	0,316	0,328
TLA 4mm (%)	19,00	17,60	17,60	17,70	14,96	16,80	17,40	12,81	17,00	20,00
TE 4mm (%)	18,90	17,85	19,90	17,30	15,04	16,60	16,60	13,84	19,30	16,90
LOD (nm)	487,8	485,5	570,0	547,1	561,1	504,6	498,4	563,5	489,8	550,8
P (%)	4,8	3,3	4,1	2,1	3,2	1,6	2,4	3,8	2,3	3,3
	11	12	13	14	15	16	* 17	18	19	
Fe2O3 (%)	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	
Co (ppm)	200	200	200	165	180	150	155	200	200	
Cr2O3 (ppm)	25	25	25	30	50	80	100	100	100	
Se (ppm)	35	35	35	25	35	30	21	35	35	
FeO (%)	0,292	0,255	0,304	0,304	0,27945	0,304	0,304	0,255	0,304	
Fe2+/FeTot (%)	24	21	25	25	23	25	25	21	25	
x	0,302	0,306	0,300	0,298	0,310	0,311	0,296	0,306	0,301	
y	0,316	0,319	0,315	0,317	0,327	0,333	0,320	0,324	0,319	
TLA 4mm (%)	14,32	15,18	14,04	19,32	16,00	18,70	20,00	14,01	12,87	
TE 4mm (%)	14,82	16,98	14,10	16,42	15,89	15,70	16,60	16,25	13,36	
LOD (nm)	490,5	500,0	489,0	491,7	552,5	554,3	494,5	519,0	495,1	
P (%)	3,2	1,5	3,8	4,5	3,1	4,9	5,0	1,5	3,2	

* no es un modo de realización de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición vidriera de tipo silico-sodo-cálcica, cuyos componentes de base tradicionales están en las proporciones ponderales:

	SiO ₂	66 a 75%
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%

10 a estos elementos de base se añaden los elementos colorantes que están presentes en las proporciones ponderales siguientes:

	Fe ₂ O ₃	1,1 a 1,5% (hierro total en la composición)
	Co	150 a 200 ppm
	Cr ₂ O ₃	25 a 100 ppm
15	Se	10 a 50 ppm
	MnO	menos de 600 ppm
	TiO ₂	menos de 0,1%

20 siendo los constituyentes de la composición, y particularmente los elementos coloreados, seleccionados en proporciones tales que la transmisión luminosa bajo un grosor de 4 mm, TLA4, sea menor que 20% y la transmisión energética, TE4 (Moon), es menor que 20%.

2. Composición vidriera según la reivindicación 1, en la que el contenido ponderal de Cr₂O₃ es como máximo igual a 80 ppm.

3. Composición vidriera según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el contenido en cobalto está comprendido entre 160 y 190 ppm.

25 4. Composición vidriera según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido en selenio es como máximo igual a 40 ppm.

5. Composición vidriera según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación hierro ferroso/hierro total, que representa el grado de oxidación de la composición es tal que:

$$0,20 < F^{2+} / Fe \text{ total} < 0,26$$

30 6. Composición vidriera según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido ponderal en hierro total es como máximo igual a 1,35%.

7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación hierro ferroso/hierro total es tal que:

$$0,21 < F^{2+} / Fe \text{ total} < 0,25$$

35 8. Composición vidriera según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido en hierro total es al menos de 1,2%.

9. Composición vidriera según una de las reivindicaciones anteriores, cuyos elementos colorantes se seleccionan de tal manera que el grado de pureza de excitación de los colores sea como máximo igual a 5.

40 10. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que los elementos colorantes se seleccionan en proporciones tales que la transmisión luminosa bajo un grosor de 4 mm, TLA4, es como máximo igual a 19%.

11. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que los elementos colorantes se seleccionan en proporciones tales que la selectividad TL/TE > 1.