

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 291**

51 Int. Cl.:

**C03C 3/087** (2006.01)

**C03C 4/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2003 E 03752625 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 1542937**

54 Título: **Método para fabricar vidrio flotado con densidad de defecto reducida**

30 Prioridad:

**27.09.2002 US 414516 P**  
**26.09.2003 US 672025**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.08.2013**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)**  
**3800 WEST 143RD STREET**  
**CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**SMITH, CHARLENE, S. y**  
**PECORARO, GEORGE, A.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 421 291 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**

Método para fabricar vidrio flotado con densidad de defecto reducida

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a métodos para reducir la densidad de defecto de vidrio; especialmente métodos que pueden usarse en procesos de vidrio flotante incluyendo un horno de oxicomustión.

**Antecedentes de la invención**

10 La producción de vidrio por el proceso de vidrio flotado es bien conocido en el estado de la técnica. Generalmente el proceso de vidrio flotado implica mezclar y calentar varios componentes de una composición de vidrio para producir un fundido de vidrio, verter el fundido de vidrio en un baño de estaño fundido y estirar el fundido de vidrio a lo largo del baño de estaño fundido para formar una hoja de vidrio continua dimensionalmente estable.

15 A la composición de vidrio se le añaden varios componentes para producir vidrio con diferentes propiedades tales como color, absorbancia solar, resistencia, etc. El uso final del vidrio determina los componentes específicos que se requieren en la composición de vidrio. Por ejemplo, en un caso, puede requerirse vidrio azul por lo que se añaden ciertos componentes en la composición. En otro caso, puede requerirse vidrio verde que presente una absorbancia UV específica por lo que se usarán diferentes aditivos para preparar la composición.

20 Un componente presente en el fundido de vidrio es el agua. En la etapa del proceso de vidrio flotado cuando el fundido de vidrio se vierte en el baño de estaño, algo del agua difunde fuera del fundido de vidrio y se disocia en hidrógeno y oxígeno en la interfaz vidrio-estaño. El estaño, que tiene muy baja solubilidad para el hidrógeno, se satura básicamente con el hidrógeno de la atmósfera del baño de modo que muy poco hidrógeno extra puede disolverse en el estaño. Consecuentemente, el hidrógeno de la disociación de agua queda atrapado en la interfaz entre el vidrio fundido y el estaño y finalmente afecta a la superficie del fondo del vidrio pareciendo como defectos de burbujas de fondo abiertas en la superficie del fondo del artículo de vidrio. Las burbujas de fondo abiertas pueden describirse como huecos en el vidrio que generalmente tienen un corte transversal con forma de U invertida. La presencia de burbujas de fondo abiertas aumenta la densidad global de defectos del vidrio.

25 Los clientes establecen requisitos para la densidad de defectos de vidrio para determinadas aplicaciones. Los estándares son muy difíciles de cumplir con los procesos convencionales de vidrio flotado debido a la presencia de burbujas de fondo abiertas.

La presente invención proporciona un método nuevo para reducir la densidad de defectos de burbujas de fondo abiertas del vidrio producido en un proceso de vidrio flotado, especialmente un horno de oxicomustión.

**Campo de la invención**

30 La presente invención es un método para reducir la densidad de defectos del vidrio flotado que comprende:

- a. Fundir una composición de vidrio que comprende:

Desde 65-75 % en peso de  $\text{SiO}_2$ ;

Desde 10-20 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ;

35 Desde 5-15 % en peso de  $\text{CaO}$ ;

Desde 0-5 % en peso de  $\text{MgO}$ ;

Desde 0-5 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

Desde 0-5 % en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ ;

Desde 0-2 % en peso de  $\text{FeO}$ ; y

40 Desde 0-2 % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

- b. Verter la composición de vidrio fundido en un baño de estaño en el que la composición de vidrio tiene un índice de intensidad de campo total superior o igual a 1,23 y donde fundir la composición de vidrio resulta en un fundido de vidrio que tiene un contenido de agua de al menos el 0,035 % en peso basado en el porcentaje total en peso de la composición.

**Descripción de la invención**

En consecuencia al menos que se indique lo contrario los valores numéricos descritos en la siguiente especificación y reivindicaciones puede variar dependiendo de las propiedades deseadas que se buscan obtener en la presente invención. Como mínimo y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe ser al menos interpretado a la luz del número de dígitos significantes de los que se ha informado y mediante la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias. Además los intervalos descritos aquí deben de entenderse como que comprenden cualquier y todos los subintervalos incluidos en ellos. Por ejemplo un intervalo determinado como "1 a 10" debe considerarse que incluye cualquier subintervalo y todos los subintervalos entre (e incluyendo) el mínimo valor de 1 y el máximo valor de 10; esto es, todos los subintervalos que empiezan con un valor mínimo de 1 o más y que acaban con un máximo valor de 10 o inferior, por ejemplo, 5,5 a 10 o 3,2 a 7,8.

La presente invención es un método para reducir la densidad de defectos de vidrio producido mediante un proceso de vidrio flotado que es bien conocido en el estado de la técnica. La invención puede utilizarse en procesos de vidrio flotado que incluyen bien un horno de aire-combustible o un horno de oxicomustión. En un horno de oxicomustión, el oxígeno, y no el aire mantiene la combustión. Sin embargo la invención es particularmente adecuada para procesos de vidrio flotado que incluyen un horno de oxicomustión.

La presente invención comprende fundir una composición de vidrio que comprende:

- Desde 65-75 % en peso de  $\text{SiO}_2$ ;
- Desde 10-20 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ;
- Desde 5-15 % en peso de  $\text{CaO}$ ;
- Desde 0-5 % en peso de  $\text{MgO}$ ;
- Desde 0-5 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Desde 0-5 % en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ ;
- Desde 0-2 % en peso de  $\text{FeO}$ ; y
- Desde 0-2 % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

Donde la intensidad de campo total debe ser superior o igual a 1,23 y donde fundir la composición de vidrio resulta en un fundido de vidrio que tiene un contenido de agua de al menos el 0,035 % en peso basado en el porcentaje total en peso de la composición.

Los porcentajes en peso se basan en el peso de óxido final de la composición. La cantidad total de hierro presente en el vidrio puede expresarse en términos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sin embargo esto no significa que todo el hierro esté en realidad en forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . De igual forma, la cantidad de hierro puede declararse como  $\text{FeO}$ , pero esto no significa que todo el hierro esté en realidad en forma de  $\text{FeO}$ .

Se pueden incluir aditivos en la composición de vidrio para obtener determinado comportamiento de color y/o solar u otros.

Los aditivos que pueden añadirse a la composición de vidrio para obtener vidrio que tiene un color específico son bien conocidos para el experto en la materia. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan a óxidos de hierro ( $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cobalto, cromo, níquel, selenio, cerio, y/o titanio.

Se pueden añadir a la composición de vidrio otros aditivos para alcanzar cierto comportamiento solar u otro. Estos aditivos son bien conocidos para el experto en la materia. Dichos aditivos incluyen, pero no se limitan, a óxidos de hierro, cobalto, cromo, vanadio, titanio, cerio, o cualquier otro material convencional de estos.

Los óxidos de hierro pueden incluirse en la composición de vidrio por varias razones. El óxido férrico,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es un buen absorbente de la radiación ultravioleta y puede darle al vidrio color amarillo. El óxido ferroso,  $\text{FeO}$ , es un buen absorbente de la radiación infrarroja y puede darle al vidrio color azul. Con un balance adecuado de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$ , se puede hacer un vidrio verde.

Para reflejar las cantidades relativas de hierro ferroso y férrico en una composición de vidrio se usará el término "redox". Como se utiliza aquí, redox significa la cantidad de hierro en el estado ferroso ( $\text{FeO}$ ) dividida por la cantidad de hierro total. El término "hierro total" se expresa en términos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En una realización no limitante de la invención, la composición de vidrio comprende aproximadamente del 0,005 al 1,5 % en peso del hierro total basado en el porcentaje de peso de la composición.

El CoO es un absorbente débil de la radiación infrarroja y puede proporcionarle al vidrio un color azul. En una realización no limitante de la invención, la composición de vidrio comprende 0,0 a 500 ppm de CoO.

5 El Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede proporcionarle al vidrio color verde y algo de absorción de radiación ultravioleta. En una realización no limitante de la invención, la composición de vidrio comprende del 0,0 al 0,1 % en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basado en el peso de la composición.

10 El Se puede proporcionar absorción de radiación ultravioleta e infrarroja y un color al vidrio de rosa a marrón. El Se también puede usarse para disminuir redox. En una realización no limitante de la invención, la composición de vidrio comprende de 0,0 a 100,0 partes por millón ("ppm") de Se.

El TiO<sub>2</sub> puede usarse para proporcionar absorción ultravioleta y color amarillo al vidrio. En una realización no limitante de la invención, la composición de vidrio comprende del 0,0 al 2,0 % en peso de TiO<sub>2</sub> basado en el peso de la composición.

15 El vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) puede proporcionar un color amarillo-verde y absorción de radiación ultravioleta e infrarroja a distintos estados de valencia. En una realización no limitante de la invención, la composición de vidrio comprende del 0,0 al 0,5 % en peso de vanadio basado en el peso de la composición.

20 En varias realizaciones no limitantes, la composición de vidrio puede incluir níquel, óxido de zinc, óxido de erbio, óxido de estaño, cobre, manganeso, neodimio y/o molibdeno. Por ejemplo, la composición de vidrio puede comprender del 0,0 al 0,1 % en peso de níquel basado en el peso total de la composición. Por ejemplo, la composición de vidrio puede comprender del 0,0 al 1,0 % en peso de óxido de zinc basado en el peso total de la composición. Por ejemplo, la composición de vidrio puede comprender del 0,0 al 3,0 % en peso de óxido de erbio basado en el peso total de la composición. Por ejemplo, la composición de vidrio puede comprender del 0,0 al 2,0 % en peso de óxido de estaño basado en el peso total de la composición. Por ejemplo, la composición de vidrio puede comprender del 0,0 al 0,5 % en peso de cobre basado en el peso total de la composición. Por ejemplo, la composición de vidrio puede comprender del 0,0 al 0,5 % en peso de óxido de manganeso basado en el peso total de la composición. Por ejemplo, la composición de vidrio puede comprender del 0,0 al 2,0 % en peso de neodimio basado en el peso total de la composición. Por ejemplo, la composición de vidrio puede comprender de 0,0 a 300 ppm de molibdeno basado en el peso total de la composición.

30 La composición de vidrio también puede incluir pequeñas cantidades de otros materiales como ayudantes de fundido o refino, materiales de rastro, impurezas, etc., que son bien conocidos para el experto en la materia.

35 La composición de vidrio debe tener una cierta intensidad de campo total (también conocida como la intensidad de campo de catión). La intensidad de campo total de la composición de vidrio debe ser superior o igual a 1,23 o superior o igual a 1,300. La expresión para una intensidad de campo de catión individual es  $Z^2/r$ , carga al cuadrado dividida por el radio. La intensidad de campo total de la composición de vidrio se calcula como sigue: la fracción molar de solo ciertos óxidos se calcula primero. Para el propósito de la presente solicitud solo los siguientes óxidos se consideran en el cálculo de la intensidad de campo total: SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y FeO. El número de cationes/molécula se multiplica entonces por la fracción molar y la intensidad de campo de cada catión para obtener la contribución a la intensidad de campo total de cada óxido. La intensidad de campo total es la suma de las contribuciones de cada óxido.

40 La Tabla debajo muestra un cálculo base de la intensidad de campo para una composición de vidrio.

Óxido	Cantidad % en peso	Fracción molar	Intensidad de campo de cationes	Nº. de cationes/molécula	Contribución de la intensidad de campo
SiO <sub>2</sub>	71,59	0,7104	1,57	1	1,115
Na <sub>2</sub> O	13,9	0,1335	0,19	2	0,051
CaO	7,99	0,0849	0,33	1	0,028
MgO	3,80	0,0561	0,45	1	0,025
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,49	0,0087	0,84	2	0,015

## ES 2 421 291 T3

K <sub>2</sub> O	1,00	0,0063	0,13	2	0,002
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,0002	0,85	2	0,0003
FeO	0,04	0,0003	0,43	1	0,0001
				<u>Intensidad de campo total</u>	<b>1,236</b>

5 Un cambio muy pequeño en el porcentaje en peso de los óxidos usado para calcular la intensidad de campo total presente en una composición de vidrio puede afectar drásticamente la intensidad de campo total de la composición. Por ello, un ligero cambio en la composición con respecto a ciertos óxidos puede causar que la intensidad de campo total caiga fuera del intervalo requerido para la presente invención.

En un proceso de vidrio flotado, la composición de vidrio se vierte en un baño de estaño después de que se funde. El fundido de vidrio que entra en el baño de estaño contiene agua. El fundido de vidrio tiene un contenido en agua igual o superior al 0.035 % en peso basado en el porcentaje en peso total de la composición. El contenido en agua puede medirse en el laboratorio utilizando análisis espectral.

10 El fundido de vidrio se somete a ulterior procesamiento como es bien sabido en el estado de la técnica para producir hojas de vidrio planas de varios espesores. Ejemplos no limitantes de procesos de vidrio flotado adecuados se describen en los documentos de patente US No. 3,083,551, US No. 3,961,930 y US No. 4,091,156.

De acuerdo con la presente invención, se puede producir vidrio que tiene una densidad de defectos reducida; en concreto defectos de burbujas de fondo abiertas.

15 Los defectos en el vidrio puede medirse utilizando métodos en línea o fuera de línea. Para medir defectos en línea se puede utilizar un sistema de inspección automática fabricado por Inspection Technologies, Inc. Los defectos también se pueden medir fuera de línea por inspección ocular. Los defectos medidos incluyen defectos de superficie así como internos. Reduciendo el número de defectos de burbujas de fondo abiertas, la invención reduce la densidad de defectos global del vidrio. La densidad de defectos del vidrio se mide como el número de defectos por 100 pies cuadrados.

25 El vidrio producido según la presente invención puede satisfacer varios estándares comerciales de densidad de defectos. Por ejemplos los fabricantes de coches establecen estándares de densidad de defectos para los parabrisas de los automóviles. Un fabricante de automóviles requiere que un parabrisas de automóvil tenga cero defectos. Cualquier pieza de vidrio que tiene un defecto se descarta en la fábrica. En tal caso, si el número de defectos en el vidrio excede de 1 por 100 pies cuadrados, el rendimiento del proceso flotado resulta demasiado bajo para que la operación sea rentable.

El método de la presente invención puede usarse para formar numerosos artículos de vidrio tales como, pero no limitados a, lazos de vidrio, artículos laminados tal como parabrisas de automóviles, artículos de vidrio temperado, luces laterales, luces traseras, productos de vidrio arquitectónicos, etc.

30 En una realización no limitante, el artículo de vidrio puede utilizarse para formar un producto laminado como es bien conocido en el estado de la técnica. Al menos se puede producir una de las piezas de vidrio en el producto laminado.

El producto laminado puede ser un parabrisas que tiene menos de 1 defectos totales por 100 pies cuadrados.

### **Ejemplo**

35 Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran la presente invención. La Tabla 1 muestra varias composiciones de vidrio adecuadas para el método de la presente invención. Los porcentajes en peso están basados en el peso total de la composición.

Tabla 1. Composiciones de vidrio

**Vidrio claro#1 Vidrio claro#2 Vidrio verde #1 Vidrio verde#2**

Componente	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
SiO <sub>2</sub>	71,59	72,35	72,77	72,56
Na <sub>2</sub> O	13,9	13,8	13,59	13,4
K <sub>2</sub> O	1	0,71	0,067	0,078
CaO	7,99	7,86	9,58	9,62
MgO	3,8	3,88	3,1	3,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,49	1,11	0,19	0,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,09	0,35	0,47
FeO	0,04	0,04	0,13	0,21
SO <sub>3</sub>	0,088	0,117	0,146	0,119
SrO	0,007	0,005	0,006	0,006
ZrO <sub>2</sub>	0,009	0,023	0,011	0,014
Cl	0,008	0,006	0	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0007	0,0009	0,0007	0,001
MnO <sub>2</sub>	0	0	0,0022	0,0026
Mo	0	0	0	0,0015
BaO	0	0	0,01	0,01
TiO <sub>2</sub>	0	0	0,045	0,225
CeO <sub>2</sub>	0	0	0	0
SnO <sub>2</sub>	0	0	0	0
Intensidad de campo base	1,236	1,240	1,237	1,238

5 Los ejemplos anteriores se ofrecen solo para ilustrar la presente invención.

**REIVINDICACIONES**

1.- Un método para reducir la densidad de defectos de vidrio producido mediante un proceso de vidrio flotado que comprende:

a. Fundir una composición de vidrio que comprende:

- 5 Desde 65-75 % en peso de  $\text{SiO}_2$ ;  
Desde 10-20 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ;  
Desde 5-15 % en peso de  $\text{CaO}$ ;  
Desde 0-5 % en peso de  $\text{MgO}$ ;  
Desde 0-5 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
10 Desde 0-5 % en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ ;  
Desde 0-2 % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; y  
Desde 0-2 % en peso de  $\text{FeO}$ ,

b. Verter la composición de vidrio fundido en un baño de estaño,

15 en el que la composición de vidrio tiene un índice de intensidad de campo total superior o igual a 1,23 y donde fundir la composición de vidrio da como resultado un fundido de vidrio que tiene un contenido de agua de al menos el 0,035 % en peso basado en el porcentaje total en peso de la composición.

2.- Un método según la reivindicación 1 en el que la composición de vidrio comprende además al menos uno de los siguientes: del 0,0 al 2,0 % en peso de  $\text{TiO}_2$  basado en el peso de la composición; del 0,0 al 3,0 % en peso de óxido de erbio basado en el peso total de la composición; y/o del 0,0 al 2,0 % en peso de neodimio basado en el peso total de la composición.  
20