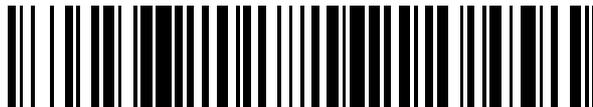


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 511 146**

51 Int. Cl.:

C03C 3/097 (2006.01)

C03C 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2011** **E 11785282 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014** **EP 2625149**

54 Título: **Vidrio de cristal que tiene índice de refracción superior a 1,53 sin un contenido de compuestos de plomo, bario y arsénico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.10.2014

73 Titular/es:

PRECIOSA, A.S. (100.0%)
Opletalova 3197
466 67 Jablonec nad Nisou, CZ

72 Inventor/es:

RADA, MIROSLAV;
SÁZAVOVÁ, KVETA;
KORENSKY, JAN y
VAVRENA, JIRÍ

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 511 146 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 cristal que tiene índice de refracción superior a 1,53 sin un contenido de compuestos de plomo, bario y arsénico

5

Campo de la invención

La invención se refiere a un vidrio de cristal con un índice de refracción superior a 1,53 y alta resistencia mecánica que no contiene ningún compuesto de plomo, bario y arsénico y previsto para la producción de joyería artificial y productos semiacabados y productos finales para lámparas hechos a partir del mismo. Este vidrio también está previsto para la fabricación de lámparas de vidrio y artículos domésticos.

10

Este vidrio se caracteriza por una trabajabilidad muy buena en la fusión, moldeo y pulido, su brillo alcanza al menos el 93 %, su densidad es al menos 2,54 g/cm³ y su módulo de Young de elasticidad es superior a 90 GPa y se caracteriza por elevada resistencia a productos químicos, reducida solarización y reducida toxicidad, asegurando la máxima seguridad sanitaria en el uso común de los productos de este vidrio.

15

Antecedentes de la invención

Los vidrios de cristal de alta calidad tienen que cumplir las condiciones para su uso en términos de parámetros ópticos, parámetros mecánicos y otras propiedades fisicoquímicas, además de en términos de salud y criterios de seguridad. Debido al significativo cambio en la evaluación del vidrio de cristal después de 1991, particularmente en términos de su seguridad para la salud, el impacto medioambiental sobre el entorno y la toxicidad para los consumidores, los fabricantes están intentando modificar las propiedades del vidrio moderno de consumo y decorativo de manera que cumplan los requisitos anteriormente especificados. Esto puede lograrse cambiando la composición de la matriz del vidrio base.

20

Actualmente, según la directiva 69/493/CEE se producen cuatro grados de vidrio de cristal, grados que son el vidrio de cristal altamente plomado, de cristal plomado, cristalino y de cristal. Sin embargo, por definición, todos los vidrios mencionados contienen u óxido de plomo y/u óxido de bario. La legislación de la UE, que está ahora vigente, controla el uso de compuestos de metales pesados tales como Cd, Pb, Hg y Cr.

30

Un ejemplo de tal reglamentación es la directiva de la UE nº 2002/95/CEE (Restricción del uso de ciertas sustancias peligrosas en equipo eléctrico y electrónico - RoHS), publicada el 27 de enero de 2003 y modificada el 18 de agosto de 2005 (que entró en vigor el 1 de julio de 2006), directiva que limita el uso de metales tóxicos en equipo eléctrico y electrónico. Esta directiva limita el uso de estos metales en bombillas, lámparas de descarga eléctrica, vidrios para soldadura, pero también en accesorios de iluminación de vidrio y artículos electrónicos de consumo. Por tanto, la directiva de la UE nº 94/62/CEE requiere fabricantes que limiten los efectos perjudiciales de los metales pesados en la producción y uso de recipientes de envases de vidrio.

40

Otra limitación para el uso de metales tóxicos la representa El acta de mejora de la seguridad para productos de consumo - CPSIA, publicada en 2008, que trata de los límites establecidos por la Comisión de seguridad para productos de consumo - CPSC, que limita los productos que se ponen en contacto con niños menores de 12 años que hay que cumplir. En la Sección 101, este acta estipula que después del 10 de febrero de 2009 los productos diseñados o previstos para niños menores de 12 años no deben contener más de 600 ppm de plomo (iones de plomo), a partir del 14 de agosto de 2009 deben contener menos de 300 ppm de plomo y a partir del 14 de agosto de 2011 el límite puede reducirse a 100 ppm y por debajo. La joyería artificial y los objetos ornamentales se diseñan tanto para adultos como niños y el fabricante debe garantizar la seguridad sanitaria y la "seguridad" toxicológica para todos los usuarios.

45

Para los cristales plomados son particularmente característicos su alta densidad $\geq 2,9$ g/cm³, alto índice de refracción $\geq 1,545$ y alta dispersión óptica. También son favorables propiedades tecnológicas.

50

Según su densidad e índice de refracción, los vidrios seguros para la salud pueden dividirse en dos grupos. El primer grupo consiste en vidrios que tienen densidad e índice de refracción que son comparables a aquellos del cristal plomado. Estos vidrios se enumeran en la Tabla 1 más adelante. El otro grupo consiste en vidrios que tienen densidad, que no es según la directiva 69/493/CEE, y su índice de refracción es comparable o inferior al del cristal plomado. Estos vidrios se enumeran en la Tabla 2 y Tabla 3 más adelante.

55

Como se muestra en las tablas, los siguientes óxidos: MgO, CaO, SrO, ZnO, La₂O₃, Bi₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, Y₂O₃, Yb₂O₃ y WO₃ fueron los más comúnmente usados en el esqueleto de vidrio como sustituto de PbO y BaO. Todos los compuestos usados en el esqueleto del vidrio seguro para la salud presentan baja toxicidad o son no tóxicos.

5

Según las patentes concedidas sobre ellas, las composiciones de los vidrios enumerados en la Tabla 1 no contienen ni el PbO ni el BaO tóxicos. La patente concedida a la empresa Baccarat usa los óxidos ZnO, SrO y CaO en lugar de PbO. La patente concedida a British Glass se basa en el uso de Bi₂O₃, TiO₂ y SrO. La empresa Nachtmann estabiliza por una combinación de TiO₂, ZnO y SrO. La empresa Swarovski hace uso preferentemente de una combinación de los óxidos ZnO y CaO. Todos los vidrios mencionados están aproximándose al vidrio de cristal plomado tanto en su densidad como su índice de refracción.

10

Tabla 1:

Composición de vidrios que tienen índice de refracción $\geq 1,54$ y densidad $> 2,63 \text{ g/cm}^3$				
Óxido (% en peso)	Propietario de la patente / Patente nº			
	Baccarat	British Glass	Nachtmann	Swarovski ^b
	EP 0553586 A1	GB 2280432 A	DE 10258923 A1	EP1725502 A1
SiO ₂	53-58	50-65	55-68	50-60
Li ₂ O	0-0,3	$\sum \text{M}_2\text{O}$ 12-23	-	0,5-3
Na ₂ O	4,5-7,5		5-12	12-15
K ₂ O	6-10		9-15	<3
MgO	-	-	-	<2
CaO	0-9	0-15 ^a	-	4-11
SrO	0-12	1-20	<5	Sustitución de CaO
BaO	-	-	-	-
ZnO	16-21	0-15 ^a	3-10	8-16
B ₂ O ₃	0-1,2	0-15 ^a	-	0,6-4
Al ₂ O ₃	0-1,5	0-15 ^a	-	0,25-5
La ₂ O ₃	0-3	0-15 ^a	-	<5
Bi ₂ O ₃	-	1-20	-	<3
TiO ₂	0-2	1-15	8,5-14	<5
ZrO ₂	-	0-15 ^a	-	<3
SnO ₂	0-2,5	-	-	sí
Nb ₂ O ₆	-	-	-	<1
Ta ₂ O ₅	-	-	-	<1
Y ₂ O ₃	-	-	-	<3
Yb ₂ O ₃	-	-	-	<1
WO ₃	-	-	-	<3
Agente clarificante	Sb, As, Ce	Sb, As, Ce	Sb, As	Sb
Valores garantizados de variables				
ρ [g/cm ³]	$\geq 2,9$	$\geq 2,7$	$> 2,63$	$\geq 2,7$
n_D	$\geq 1,545$	$\geq 1,55$	$\geq 1,54$	$\geq 1,55$
^a Además, el vidrio contiene en peso un óxido o más óxidos del grupo de los óxidos mencionados al nivel total del 15 %, ^b En peso, la cantidad total de los óxidos de Pb, Ba, As es inferior al 0,1 %, el contenido total de los óxidos de Ti y La es inferior al 5 % y el contenido total de los óxidos de Nb, Ta, Yb, Y, W, Bi, Zr es inferior al 5 %, en el que contiene no más del 1 % de cada uno de los óxidos de Nb, Ta, Yb y no más del 3 % de cada uno de los óxidos de Y, W, Bi, Zr. El contenido en peso total de ZnO y CaO es superior al 15 %, el CaO está parcialmente sustituido con SrO. El vidrio también contiene 0,5-3 % de Li ₂ O. El contenido en peso total de Na ₂ O y Li ₂ O es inferior al 17 %. El contenido en peso total de otros componentes, independientemente de Sb ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₅ y Er ₂ O ₃ , es inferior al 2 %.				

Según las patentes concedidas y el modelo de utilidad, las composiciones de vidrio del grupo del vidrio, enumeradas en las Tablas 2 y 3, tampoco contienen ningún PbO o BaO tóxico.

Tabla 2:

Composición de vidrios que tienen índice de refracción $\geq 1,52$ y densidad $\geq 2,43$ g/cm ³				
Óxido (% en peso)	Propietario de la patente / Patente n°			
	Inn Crystal Glass EP 0547263 A1	Moser CZ 294797 B6	Moravské sklárny Květná CZ 19984 U1	Nachtmann DE 19936699 A1
SiO ₂	65-70	71,5-76,5	65,5-75,5	59-71
Li ₂ O	-	-	-	0,01-2
Na ₂ O	4-12	5-9	6-10	3-15
K ₂ O	4-12	8-12	8-12	0,08-11
MgO	-	-	<2	0,5-8
CaO	6-9	5-9	5-9	2-10
SrO	-	-	1-5	0,001-0,1
BaO	-	-	-	-
ZnO	4-7	0,5-3,5	<4	0,01-11
B ₂ O ₃	0,5-5	0,5-3,5	<2	0,01-3
Al ₂ O ₃	1-5	0,1-2,1	<2	0,01-4
La ₂ O ₃	-	-	0,5-5,5	0,001-4
Bi ₂ O ₃	-	-	-	-
TiO ₂	1-6	-	-	0,01-8
ZrO ₂	1-6	-	-	-
SnO ₂	-	-	-	0,001-3
Nb ₂ O ₅	A	-	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	-	-
Yb ₂ O ₃	-	-	-	-
WO ₃	-	-	-	-
Agente clarificante	Sb	Sb	Sb	Sb, As, SO ₄ ²⁻ , F
Valores garantizados de variables				
ρ [g/cm ³]	>2,45	>2,43	>2,52	>2,45
n _D	$\geq 1,52$	>1,52	>1,52	>1,52

La empresa Inn Crystal Glass desvela un vidrio basado en modificadores de CaO, ZnO, ZrO₂ y/o TiO₂. La empresa Moser desvela un vidrio basado en los óxidos CaO y ZnO. El modelo de utilidad de Moravské sklárny Květná desvela un vidrio basado en una combinación de los óxidos CaO, MgO, SrO, ZnO y La₂O₃. La patente de la empresa Nachtmann desvela la presencia de los óxidos CaO, MgO, ZnO, TiO₂, La₂O₃ y SnO₂ y de un cierto contenido de agua.

Tabla 3:

Composición de vidrios que tienen índice de refracción $\geq 1,52$ y densidad $\geq 2,45$ g/cm ³				
Óxido (% en peso)	Propietario de la patente / Patente n°			
	Rona SK 285523 B6	Schott ^a EP 0564802 A1	Toyo-sasaki Glass EP 2022767 A1	Favrot, G.A., Truyol, A. EP 0701976 A1
SiO ₂	65,1-71,9	50-75	62-65	65-73
Li ₂ O	-	0-5	-	1,5-2,5
Na ₂ O	8-14	2-15	10-12	4-8
K ₂ O	6,5-9,9	5-15	8-10	0,2-0,7
MgO	<0,6	0-5	-	2-5
CaO	8,6-13	3-12	3-4,2	5-8
SrO	-	0-7	2-3,2	-
BaO	-	-	-	-
ZnO	0,5-3,6	0-7	6-7,2	1,2-3
B ₂ O ₃	-	0-10	-	5-8
Al ₂ O ₃	0,01-3	0-5	2-3,2	2,5-4
La ₂ O ₃	-	-	0-1,2	-
Bi ₂ O ₃	-	-	-	-
TiO ₂	-	0-8	2,2-3	0,3-0,8

Composición de vidrios que tienen índice de refracción $\geq 1,52$ y densidad $\geq 2,45 \text{ g/cm}^3$				
Óxido (% en peso)	Propietario de la patente / Patente nº			
	Rona	Schott ^a	Toyo-sasaki Glass	Favrot, G.A., Truyol, A.
	SK 285523 B6	EP 0564802 A1	EP 2022767 A1	EP 0701976 A1
ZrO ₂	0,01-2,1	0-5	0-1,2	1,1-2,5
SnO ₂	-	-	0-1,2	-
Nb ₂ O ₅	-	0,1-5	-	-
Ta ₂ O ₅	-	0-5	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	0-1,2	-
Yb ₂ O ₃	-	-	-	-
WO ₃	-	-	-	-
Agente clarificante	Sb	Sb, F	Sb	Ce, SO ₄ ^{z-}
Valores garantizados de variables				
$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$	$\geq 2,45$	$\geq 2,45$	$\geq 2,6$	Sin especificar
n_D	$\geq 1,52$	$\geq 1,52$	$\geq 1,53$	Sin especificar
^a El contenido en peso total de los óxidos TiO ₂ + ZrO ₂ + Nb ₂ O ₅ + Ta ₂ O ₅ está en el intervalo del 0,3-12 %				

El fabricante eslovaco de vidrio de cristal, Rona, protege el vidrio basándose en un alto contenido de CaO y la presencia de ZnO, ZrO₂ y MgO. La empresa Schott Glaswerke parte de un esqueleto de álcali-calcio, que se modifica por una combinación de los óxidos MgO, ZnO, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅ y Ta₂O₅.

- 5 La empresa Toyo-Sasaki Glass proporciona vidrio en presencia de los óxidos ZnO, CaO, SrO, TiO₂, La₂O₃, SnO₂ y Y₂O₃. Y finalmente, los inventores G.A. Favrot y A. Truyol desvelan vidrio con los óxidos CaO, MgO, ZnO, ZrO₂ y TiO₂. Este grupo de vidrio muestra un menor valor de la densidad del vidrio que la del vidrio de cristal plomado, y el índice de refracción también varía de menores valores a valores comparables a aquellos del vidrio de cristales plomado. El documento WO 9513993 A1 desvela composiciones de vidrio de cristal libres de plomo, bario y arsénico, y que no contienen Gd₂O₃.

Aunque los vidrios libres de plomo anteriormente mencionados presentan propiedades en gran parte satisfactorias, todavía tienen estas deficiencias. Algunos de ellos contienen As₂O₃ tóxico como agente clarificante, otros usan los caros y cuestionables componentes SrO, La₂O₃, Bi₂O₃, SnO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, Y₂O₃, Yb₂O₃, WO₃, etc.

- 15 Otras desventajas de algunas de las soluciones desveladas en los documentos de patente anteriormente mencionados son altas temperaturas de fusión, contenido relativamente alto de los óxidos TiO₂, ZrO₂, B₂O₃, causando un tono amarillento del vidrio resultante, problemas respectivamente asociados al volumen y/o cristalización superficial del vidrio. Un alto contenido de ZnO es frecuentemente la causa de la elevada corrosión de los materiales refractarios usados para construir los hornos de fusión.

El objetivo de la invención es eliminar estas deficiencias.

Resumen de la invención

- 25 Es objeto de la invención un vidrio de cristal que tiene un índice de refracción superior a 1,53 y una alta resistencia mecánica, libre de cualquier contenido de compuestos de plomo, bario y arsénico, lo que garantiza la máxima seguridad para la salud, vidrio de cristal que comprende en peso:

55 - 70 %	SiO ₂ ,
0,05 - 3,5 %	Li ₂ O,
2 - 15 %	Na ₂ O,
superior al 3 % e inferior al 5 % o superior al 15 % e inferior al 19 %	K ₂ O,
5 al 10 %	CaO,
superior a 1 % e inferior al 4 % o superior al 7 % e inferior al 8 %	ZnO,
0,1 - 3,5 %	B ₂ O ₃ ,
0,1 - 3,5 %	Al ₂ O ₃ ,
0,1 - 3,5 %	TiO ₂ ,
inferior al 3,5 %	ZrO ₂ ,
0,05 - 1,5 %	Gd ₂ O ₃ ,
0,05 - 1 %	P ₂ O ₅ ,
0,1 - 1 %	Sb ₂ O ₃ ,

mientras que, para un vidrio de menor índice de refracción, el menor intervalo o contenido de ZnO es preferible, cuando el intervalo del contenido de K₂O está tanto en los intervalos inferior como superior. Mientras que para un vidrio de mayor índice de refracción el mayor intervalo de contenido de ZnO es bastante preferible cuando el intervalo de contenido de K₂O está en el intervalo inferior, de manera que se corresponde y se expresa en los siguientes ejemplos de las realizaciones de la invención.

Por tanto, el objeto de la invención es la composición de un vidrio de cristal con alto índice de refracción, alta resistencia mecánica y características de cristalización satisfactorias.

10

Los parámetros del vidrio de cristal según la invención se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4:

Parámetros del vidrio de cristal según la presente invención		
Parámetro	Unidad	Valor
Índice de refracción	n_D	$\geq 1,53$
Brillo	[%]	≥ 93
Densidad	[g/cm ³]	$\geq 2,5$
Módulo de Young de elasticidad	[GPa]	≥ 90
Temperatura de fusión /log $\eta = 2$ /	[°C]	≤ 1380
Temperatura de trabajo /log $\eta = 4$ /	[°C]	≤ 1010
Temperatura de reblandecimiento /log $\eta = 7,65$ /	[°C]	≤ 740
Temperatura de liquidus	[°C]	≤ 1000
La temperatura de la máxima velocidad de cristalización	[°C]	≤ 940
Parámetro	Unidad	Valor
La máxima velocidad de cristalización	[μ m/min]	$\leq 1,5$
Resistencia hidrolítica	[ml de HCl [C = 0,01 moles / l]]	$\leq 0,80$

15 El esqueleto básico de este vidrio de cristal consiste en vidrio de álcali-calcio, que es tóxicamente inocuo. No se añaden componentes perjudiciales de plomo, bario y/o arsénico deliberadamente en este lote de vidrio. Sin embargo, pueden aparecer en la composición final del vidrio en cantidades de centésimas de un porcentaje como impurezas de los materiales de partida usados, impurezas que pueden ser particularmente los óxidos ZnO y Sb₂O₃. El esqueleto básico de la composición de vidrio se modifica por ZnO, TiO₂, respectivamente. Los óxidos de ZrO₂, 20 cuyos óxidos junto con CaO, Li₂O aumentan significativamente el índice de refracción. Los óxidos Al₂O₃ y B₂O₃ mejoran la resistencia hidrolítica, y junto con los óxidos Li₂O, ZrO₂, TiO₂ y CaO también mejoran la resistencia mecánica. Cuanto mayor sea el contenido de los óxidos CaO y ZnO en el vidrio, mayor será el índice de refracción, pero también la temperatura de liquidus, y el valor de la velocidad de cristalización también aumentará, en el que la influencia de ambos óxidos sobre los parámetros de cristalización es aproximadamente comparable. Sin embargo, 25 durante la fusión en tanques de fusión eléctrica, el óxido de cinc reduce la resistividad eléctrica específica a la misma temperatura en comparación con el óxido de calcio, lo que produce mayor corrosión de los electrodos y el material refractario, y tiene mayores costes de compra. También es responsable de la corrosión de material refractario en el caso de motores de gas. Pero, por otra parte, tiene una influencia favorable sobre la resistencia hidrolítica. Por tanto, desde el punto de vista económico es siempre mejor mantener el contenido de CaO y el máximo nivel posible y la cantidad de ZnO tan baja como sea posible, y simultáneamente también sustituir la mayor proporción posible de la potasa y sosa más cara con cal más barata. Sin embargo, esta sustitución está limitada por 30 las crecientes características de cristalización.

Esto se ha resuelto sorprendente e inesperadamente usando una combinación de Gd₂O₃ y P₂O₅ del siguiente modo:

35

Preferentemente, el vidrio de cristal de la presente invención contiene 0,05 al 0,8 % en peso de Gd₂O₃ y 0,05 al 0,8 % de P₂O₅ y la relación de Gd₂O₃/P₂O₅ es al menos igual a 1:1;

Preferentemente, el vidrio de cristal de la presente invención contiene 0,05 al 0,15 % en peso de Gd₂O₃ y 0,1 al 0,8 % de P₂O₅ y la relación de Gd₂O₃/P₂O₅ es al menos igual a 1:2;

40

Preferentemente, el vidrio de cristal de la presente invención contiene 0,1 % en peso de Gd₂O₃ y 0,2 al 0,8 % de P₂O₅ y la relación de Gd₂O₃/P₂O₅ es al menos igual a 1:2.

En caso de las relaciones así seleccionadas hubo una disminución significativa tanto en la temperatura de liquidus

como la temperatura de la máxima velocidad de cristalización, y en particular, en la máxima velocidad de cristalización. También fue sorprendente la resistencia hidrolítica y abrasión mejoradas. También fue inesperada una mejora en la clarificación del fundido de vidrio y la formabilidad de productos.

5 La combinación descrita de Gd_2O_3 y P_2O_5 puede usarse con resultados similares para todos los grados del vidrio industrialmente producido.

Este vidrio, con una combinación de los óxidos P_2O_5 y Gd_2O_3 , además del hecho de que no contiene óxidos perjudiciales de Pb, Ba y As, lo que también se cumple por algunos de los vidrios según los documentos de patente anteriormente mencionados, también permite alcanzar altos índice de refracción y alta resistencia mecánica a contenido relativamente bajo de ZnO, lo que limita la corrosión de materiales refractarios usados en los hornos de fusión, corrosión que es causada principalmente por ZnO y K_2O . Una ventaja particular de la invención es que para lograr un alto índice de refracción es necesario usar componentes caros y controvertidos, tales como SrO, La_2O_3 , Bi_2O_3 , SnO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, Y₂O₃, Yb₂O₃, WO₃, etc., como es el caso particularmente para vidrios según los documentos de patente anteriormente citados, modelo de utilidad y otras patentes existentes referentes a los problemas de los vidrios libres de plomo.

El vidrio de cristal según la invención se clarifica usando una mezcla clarificante convencional de Sb_2O_3 y/o diversos grados de antimonio (V) junto con nitratos de sodio o potasio. Sin embargo, también pueden usarse cantidades comunes de CeO₂ junto con un nitrato o cantidades comunes de sulfatos, fluoruros, además de todos los tipos de combinaciones comúnmente conocidas de los componentes anteriores en las concentraciones anteriormente mencionadas.

El vidrio de cristal según la invención se decolora por componentes comúnmente conocidos en sus combinaciones posibles y conocidas usuales y en concentraciones usuales. Pueden usarse componentes o sus combinaciones del grupo de componentes CeO₂, Er₂O₃, Ad₂O₃, NiO, CoO, compuestos de Mn y Se y compuestos de selenio.

Preferentemente, el vidrio de cristal según la invención se clarifica y decolora por componentes clarificantes y decolorantes usuales y/o mezclas de los mismos en las concentraciones usuales.

El vidrio de cristal según la invención contiene la cantidad usual de Fe₂O₃, cantidad que se corresponde con su contenido usual en el vidrio de cristal, y según la invención, se introduce en el vidrio por impurezas de los materiales de partida usados y por el contenido de Fe₂O₃ en vidrios rotos.

El vidrio de cristal según la invención contiene un contenido mínimo de MgO, introducido en el vidrio como una impureza de la caliza y arena usadas.

Ejemplos de realizaciones de la invención

Ejemplos de realizaciones de vidrio de cristal según la invención junto con los parámetros identificados de este vidrio de cristal se facilitan en la Tabla 5. El vidrio de cristal en el Ejemplo 1 no cumple el requisito de la directiva 69/493/CEE de que el contenido de masa global de óxidos PbO, BaO, ZnO y K₂O deba ser al menos igual al 10 %, pero cumple los valores requeridos de los parámetros monitorizados, además del vidrio de cristal según los ejemplos de las realizaciones 2 y 3, vidrios que cumplen el requisito especificado. La composición en la realización según el Ejemplo 2 define un vidrio que será fácil de clarificar, procesar y decolorar debido al mayor contenido de K₂O. El vidrio en la realización según el Ejemplo 3 es un vidrio de baja fusión con alto índice de refracción correspondiente a los vidrios de cristal plomado de la mayor calidad.

Tabla 5:

Composición de realizaciones a modo de ejemplo del vidrio según la invención en % en peso y sus parámetros medidos			
Oxido/Ejemplo	1	2	3
SiO ₂	67,066	63,173	59,125
Li ₂ O	0,850	0,541	2,149
Na ₂ O	8,199	2,797	11,397
K ₂ O	4,802	15,406	3,490
Oxido/Ejemplo	1	2	3
CaO	8,202	8,503	7,188

Composición de realizaciones a modo de ejemplo del vidrio según la invención en % en peso y sus parámetros medidos				
Óxido/Ejemplo	1	2	3	
ZnO	2,401	2,005	7,711	
H ₂ O ₃	2,900	2,008	3,071	
Al ₂ O ₃	2,499	2,481	0,430	
TriO ₂	2,040	1,941	2,082	
ZrO ₂	-	-	2,082	
Gd ₂ O ₃	0,100	0,102	0,103	
P2O5	0,401	0,503	0,701	
Sb ₂ O ₃	0,540	0,540	0,471	
Parámetros medidos				
Índice retroactivo n _D		1,5302	1,5319	1,5624
Densidad	[g/cm ³]	2,5434	2,5516	2,7058
Módulo de Young de elasticidad E	[GPa]	113,333	99,190	116,339
Temperatura de fusión /log η = 2/	[°C]	1374	1376	1147
Temperatura de procesamiento /log η = 4/	[°C]	986	1005	855
Temperatura de reblandecimiento /log η = 7,65/	[°C]	706	733	637
Temperatura de liquidus	[°C]	959	956	850
Temperatura de la máxima velocidad de cristalización	[°C]	859	886	791
Máx. velocidad de cristalización [μm/min]		1,235	0,633	0,122
Resistencia hidrolítica [ml de HCl [C=0,01 moles/l]		0,26	0,61	0,36

Uso industrial

El vidrio de cristal según la invención está previsto para la fabricación de joyería artificial y productos semiacabados de lámparas y también productos hechos a partir del mismo, la producción de lámparas de vidrio y artículos domésticos.

Pero, por supuesto, puede usarse en cualquier otro sitio, en el que será apropiado debido a sus propiedades.

REIVINDICACIONES

1. Vidrio de cristal que tiene un índice de refracción superior a 1,53 libre de cualquier contenido de compuestos de plomo, bario y arsénico, **caracterizado porque** comprende en peso:

5

55 - 70 %	SiO ₂ ,
0,05 - 3,5 %	Li ₂ O,
2 - 15 %	Na ₂ O,
superior al 3 % e inferior al 5 % o superior al 15 % e inferior al 19 %	K ₂ O,
5 al 10 %	CaO,
superior al 1 % e inferior al 4 % o superior al 7 % e inferior al 8 %	ZnO,
0,1 - 3,5 %	B ₂ O ₃ ,
0,1 - 3,5 %	Al ₂ O ₃ ,
0,1 - 3,5 %	TiO ₂ ,
inferior al 3,5 %	ZrO ₂ ,
0,05 - 1,5 %	Gd ₂ O ₃ ,
0,05 - 1 %	P ₂ O ₅ ,
0,1 - 1 %	Sb ₂ O ₃ .

2. Vidrio de cristal según la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende en peso del 0,05 al 0,8 % en peso de Gd₂O₃ y del 0,05 al 0,8 % de P₂O₅ y la relación de Gd₂O₃/P₂O₅ es al menos igual a 1:1.

10 3. Vidrio de cristal según la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende en peso del 0,05 al 0,15 % en peso de Gd₂O₃ y del 0,1 al 0,8 % de P₂O₅ y la relación de Gd₂O₃/P₂O₅ es al menos igual a 1:2.

4. Vidrio de cristal según la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende en peso 0,1 % en peso de Gd₂O₃ y del 0,2 al 0,8 % de P₂O₅ y la relación de Gd₂O₃/P₂O₅ es al menos igual a 1:2.

15

5. Vidrio de cristal según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se clarifica y decolora por componentes clarificantes y decolorantes usuales y/o mezclas de los mismos en las concentraciones usuales.

6. Vidrio de cristal según la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende en peso:

20

67,066	SiO ₂
0,850	Li ₂ O
8,199	Na ₂ O
4,802	K ₂ O
8,202	CaO
2,401	ZnO
2,900	B ₂ O ₃
2,499	Al ₂ O ₃
2,040	TiO ₂
0,100	Gd ₂ O ₃
0,401	P ₂ O ₅
0,540	Sb ₂ O ₃

7. Vidrio de cristal según la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende en peso:

63,173	SiO ₂
0,541	Li ₂ O
2,797	Na ₂ O
15,406	K ₂ O
8,503	CaO
2,005	ZnO
2,008	B ₂ O ₃
2,481	Al ₂ O ₃
1,941	TiO ₂
0,102	Gd ₂ O ₃
0,503	P ₂ O ₅

ES 2 511 146 T3

0,540 Sb_2O_3

8. Vidrio de cristal según la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende en peso:

59,125	SiO_2
2,149	Li_2O
11,397	Na_2O
3,490	K_2O
7,188	CaO
7,711	ZnO
3,071	B_2O_3
0,430	Al_2O_3
2,082	TiO_2
2,082	ZrO_2
0,103	Gd_2O_3
0,701	P_2O_5
0,471	Sb_2O_3