

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 403**

51 Int. Cl.:

C03C 1/10 (2006.01)

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 4/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2005** **E 05726339 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2016** **EP 1713734**

54 Título: **Composición de vidrio sílico-sodo-cálcico**

30 Prioridad:

30.01.2004 FR 0400922

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

15.03.2016

73 Titular/es:

SAINT-GOBAIN EMBALLAGE (100.0%)
18, AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR

72 Inventor/es:

MAQUIN, BERTRAND y
FOSSE, LUCIEN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 563 403 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 sílico-sodo-cálcico

5 La presente invención se refiere a una composición de vidrio sílico-sodo-cálcico, destinada a la realización de objetos, en particular de vidrio hueco, o que también se presentan en forma de hojas de vidrio plano, confiriendo la composición a dichos objetos propiedades de baja transmisión de la radiación ultravioleta, fuerte transmisión de la radiación visible, y coloración neutra.

Si bien no se limita a una aplicación de este tipo, se describirá la invención con mayor detenimiento haciendo referencia a aplicaciones en el campo de los objetos de vidrio hueco tales como botellas, frascos o también tarros.

10 Las radiaciones ultravioletas (UV), en particular las solares, pueden interactuar con numerosos líquidos, con lo cual se degrada a veces su calidad. Este es el caso por ejemplo de determinados líquidos alimentarios, entre los cuales están determinados vinos, bebidas alcohólicas, cervezas, o aceite de oliva, cuyo color y sabor pueden alterarse, o también determinados perfumes, cuyo olor puede modificarse. Existe por lo tanto una necesidad real, tanto en la industria agroalimentaria como cosmética, de contenedores de vidrio capaces de absorber la mayor parte de las radiaciones ultravioletas.

15 Los recipientes de vidrio que responden a estas exigencias son extremadamente corrientes, pero por lo general presentan fuertes coloraciones. Por ejemplo, el vino o la cerveza se acondicionan frecuentemente en botellas de color ámbar o verde, obteniéndose dichas coloraciones mediante la adición de colorantes tales como óxido de cromo o sulfuros de elementos de transición, tales como sulfuros de hierro. Estos recipientes con color presentan sin embargo el inconveniente de enmascarar la coloración del líquido que contienen.

20 En algunos casos puede ser deseable, principalmente por razones estéticas, poder apreciar plenamente la coloración del contenido, y por lo tanto disponer de contenedores que presenten tanto una elevada transmisión luminosa como un color neutro.

25 Se describen soluciones destinadas a resolver este problema técnico, consistentes en general en adicionar a una composición de vidrio óxidos que absorben preferentemente las radiaciones ultravioletas, tales como el óxido de cerio, o también el óxido de vanadio.

La publicación US 6 407 021 describe así recipientes de vidrio cuya composición comprende 0,2 a 1% en masa de óxido de cerio expresado en forma de CeO_2 y 0,01 a 0,08% de óxido de manganeso, expresado en forma de MnO_2 . Este último óxido se adiciona con el objeto de compensar el color amarillo-verde debido al óxido de hierro contenido en la composición en una cantidad de por lo menos 0,01%.

30 La solicitud JP 11-278863 describe también la utilización de óxido de cerio, con contenidos máxicos comprendidos entre 0,1 y 1%, como también óxido de cobalto, y opcionalmente de selenio, teniendo la adición de estos dos últimos elementos también el objeto de "decolorar" el vidrio, es decir, de compensar el color amarillo aportado por el cerio.

35 El principal inconveniente del óxido de cerio es su eficacia relativamente baja para absorber las radiaciones ultravioletas, lo que obliga a utilizar contenidos frecuentemente superiores a 0,5% en masa. Además el experto en la materia sabe que el cerio, solo o asociado con determinados elementos como el óxido de vanadio, confiere al vidrio propiedades de "solarización", término que se refiere a la modificación del color del vidrio cuando se somete a radiaciones energéticas tales como las radiaciones ultravioletas.

40 El óxido de vanadio es un sustituto interesante del óxido de cerio, porque su poder de absorción de las radiaciones UV es mucho más intenso que el presentado por el óxido de cerio. Sin embargo puede presentar una coloración verde indeseable, lo cual obliga a adicionar óxidos "decolorantes".

La Solicitud WO 00/35819 describe la utilización del óxido de vanadio y del óxido de fósforo, siendo el contenido de óxido de vanadio inferior a 0,3%, expresado en porcentaje ponderal.

45 En la Solicitud WO 02/066388 se presentan composiciones que contienen cantidades bajas de óxidos de vanadio y de manganeso, comprendidas respectivamente entre 0,04 y 0,10%, y entre 0,04 y 0,13%, estando comprendida la relación $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MnO}$ entre 0,6 y 1,7. Sin embargo, y aún si se describe que el óxido de manganeso desempeña un papel decolorante, en especial en virtud del ión Mn^{3+} , los vidrios ejemplificados en este documento presentan elevadas longitudes de onda dominantes, generalmente del orden de 560 a 570 nm, lo cual atestigua un color ligeramente amarillo o ámbar. La absorción de los rayos ultravioletas por los vidrios descritos en los ejemplos se caracteriza por una transmisión con una longitud de ondas de 330 nm comprendida entre 1 y el 7%.

50 La solicitud JP-A-52-47812 describe también vidrios que comprenden cantidades bajas de óxido de vanadio y de óxido de manganeso, pero se considera necesaria la adición de óxido de cerio (con un contenido de por lo menos 0,15%) y de selenio (por lo menos 0,004%, o sea 40 ppm, lo cual para este elemento colorante es un contenido elevado).

La solicitud EP653385 describe vidrios planos para construcciones o automóviles de color bronce que contienen de

0,06 a 0,18% de óxido de hierro, de 0,36 a 0,65% de óxido de manganeso y de 0,08 a 0,20% de óxido de vanadio.

La presente invención tiene como objetivo proponer una composición de vidrio sílico-sodo-cálcico que pueda utilizarse para formar objetos de vidrio huecos que poseen una transmisión ultravioleta baja, una fuerte transmisión en las longitudes de onda visibles, y un color neutro, con el fin de visualizar perfectamente el aspecto de su contenido, sin dejar de proteger las propiedades organolépticas de este último.

Con este fin, la invención tiene por objetivo un objeto de vidrio hueco formado por moldeo, prensado o soplado caracterizado porque presenta una composición de vidrio sílico-sodo-cálcico que no contiene óxido de cerio y que comprende los siguientes agentes absorbentes ópticos con un contenido que varía dentro de los límites ponderales siguientes:

10	Fe ₂ O ₃ (hierro total)	0,01 a 0,15%
	V ₂ O ₅ (vanadio total)	0,11 a 0,40%
	MnO (manganeso total)	0,05 a 0,40%

y porque presenta para un espesor de 3 mm una transmisión ultravioleta TUV, medida entre 295 y 380 nm, inferior o igual a 40%, y coordenadas cromáticas (a*, b*) con iluminante C comprendidas entre -3 y +3.

El V₂O₅ y MnO representan respectivamente los contenidos totales en óxido de vanadio y de manganeso.

La transmisión ultravioleta (TUV) de los vidrios de acuerdo con la invención se calcula para un espesor de 3 mm, a partir de un espectro experimental medido utilizando la distribución espectral solar definida por Parry Moon (J. Franklin Institute, volumen 230, págs. 583-617, 1940) para una masa de aire 2 y en el intervalo de longitudes de onda que va de 295 a 380 nm.

La TUV de los vidrios de acuerdo con la invención es preferiblemente inferior o igual a 30%, en especial inferior o igual a 25%, o aún a 20%.

Los vidrios situados dentro del marco de la presente invención son vidrios de color neutro, es decir, que presentan una curva de transmisión que prácticamente no varía en función de la longitud de onda visible.

En el sistema C.I.E. (Commission Internationale de l'Eclairage), los cuerpos idealmente neutros (o grises) no poseen una longitud de onda dominante, y su pureza de excitación es nula. Por extensión, se admite generalmente como gris cualquier cuerpo cuya curva es relativamente plana en el campo visible pero que sin embargo presenta bandas de absorción bajas que permiten definir una longitud de onda dominante y una pureza baja pero no nula.

Los vidrios conformes con la invención se definen seguidamente por sus coordenadas cromáticas L*, a* y b* calculadas a partir de un espectro experimental para muestras de vidrio de 3 mm de espesor, tomándose como referencia el iluminante patrón C y el observador de referencia 'CIE 1931', ambos definidos por la C.I.E. Utilizando esta notación, un cuerpo que presenta una coloración neutra se caracteriza por un par de parámetros (a*, b*) cercanos a (0,0). Los vidrios de acuerdo con la invención se definen como sigue:

a* varía de -3 a +3

b* varía de -3 a +3

Los vidrios que presentan una neutralidad más elevada aún se caracterizan de manera preferida por un valor de a* preferiblemente comprendido entre -2 y +2, en especial entre -1 y +1, y por un valor de b* preferiblemente comprendido entre 0 y +3. En efecto, los valores de b* ligeramente positivos corresponden a vidrios que presentan una ligera coloración amarilla, la cual asegura una mejor reproducción de los colores que una coloración azulada caracterizada por valores de b* negativos.

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

Por lo general, la acción de los agentes absorbentes considerados individualmente ha sido bien descrita en la literatura.

La presencia de hierro en una composición de vidrio puede ser el resultado de materias primas, en calidad de impurezas, o de una adición intencional con el objeto de colorear el vidrio. Es sabido que hay hierro presente en la estructura del vidrio, en la forma de iones férricos (Fe³⁺) e iones ferrosos (Fe²⁺). La presencia de iones Fe³⁺ confiere al vidrio una ligera coloración amarilla y permite absorber las radiaciones ultravioletas. La presencia de iones Fe²⁺ da al vidrio una coloración azul-verde más pronunciada e induce una absorción de la radiación infrarroja. El aumento del contenido de hierro en sus dos formas acentúa la absorción de las radiaciones en los extremos del espectro visible, teniendo lugar este efecto en detrimento de la transmisión luminosa.

En la presente invención, el contenido total de hierro en la composición está comprendido entre 0,01 y 0,15%, preferiblemente entre 0,02 y 0,10%. Un contenido de hierro inferior a 0,01% necesita tener materias primas que tengan un elevado grado de pureza, lo que se traduce en un coste del vidrio demasiado elevado para un uso como botellas o frascos. Más allá del 0,15% de hierro, la composición de vidrio presenta una transmisión demasiado baja en el campo de la luz visible y un color verde demasiado intenso.

El óxido de vanadio existe en tres grados de oxidación en el vidrio. El ion V^{5+} es el responsable de la absorción de las radiaciones ultravioletas, mientras que los iones V^{4+} y V^{3+} confieren una coloración verde indeseable. Dentro del marco de la presente invención, y con el objeto de obtener los valores de transmisión UV deseados, el contenido total de óxido de vanadio expresado en forma de V_2O_5 es imperativamente superior o igual a 0,11%, preferiblemente superior o igual a 0,13%, véase 0,15% ó 0,16%, especialmente superior o igual a 0,20%, y de manera incluso más preferida, superior o igual a 0,25%. Por razones esencialmente vinculadas al elevado coste del óxido de vanadio, el contenido de este último es preferiblemente inferior a 0,40%, en especial inferior a 0,30% y aún a 0,28%. Los contenidos de óxido de vanadio comprendidos entre 0,11 y 0,17% permiten por lo general obtener vidrios que presentan una TUV del orden de 20 a 40%, mientras que son frecuentemente necesarias cantidades superiores o iguales a 0,17%, véase a 0,19%, si se desea asegurar una TUV inferior a 20%. En este caso, parece ser particularmente adecuado un contenido de óxido de vanadio comprendido entre 0,19 y 0,22%.

El óxido de manganeso existe en el vidrio en las formas oxidada (Mn^{3+}) y reducida (Mn^{2+}). Si bien la forma reducida sólo ocasiona una coloración muy débil, los iones Mn^{3+} confieren al vidrio que los contiene una intensa coloración rosa o violeta. Como es bien conocido por el experto en la materia, esta forma es particularmente útil para compensar el color verde atribuible al óxido de hierro y, en el caso de la presente invención, al óxido de vanadio. Sin embargo, los inventores han puesto en evidencia un efecto beneficioso adicional e imprevisto del óxido de manganeso sobre la transmisión de la radiación UV cuando se utiliza en combinación con el óxido de vanadio. Se ha descubierto que la adición de óxido de manganeso permite disminuir el contenido de óxido de vanadio necesario para lograr una TUV dada, o también disminuir la TUV de un vidrio que contiene una cantidad dada de óxido de vanadio. Por ello, los vidrios de acuerdo con la invención que tienen contenidos de MnO (que representa el contenido total de óxido de manganeso) superiores o iguales a 0,05%, preferiblemente superiores o iguales a 0,09%, véase a 0,10%, y de manera más preferible aún, superiores o iguales a 0,13%. Por las razones invocadas anteriormente, es frecuente que los contenidos de MnO sean ventajosamente superiores a 0,15%, particularmente a 0,18%, y aún a 0,20%. Para evitar la aparición de una coloración rosa o violeta indeseable, se mantiene el contenido de MnO inferior o igual a 0,25%, véase a 0,22%.

Los inventores también han descubierto que la proporción optimizada de MnO a introducir con respecto a la cantidad de óxido de vanadio para lograr una coloración neutra variaba de acuerdo con el procedimiento utilizado para la adición de los absorbentes ópticos, y en especial de acuerdo con la temperatura de este procedimiento. Cuando la adición de los óxidos de vanadio y de manganeso o del óxido de manganeso solo se lleva a cabo en el horno de fusión mediante el procedimiento de la "coloración en cubeta", habitualmente en una gama de temperaturas que va de 1400°C a 1500°C, la relación R1 definida por el contenido ponderal de óxido de manganeso referido al contenido ponderal de óxido de vanadio, se elige preferiblemente entre 1,2 y 1,8, en especial superior o igual a 1,5. Cuando la adición de estos óxidos o del óxido de manganeso solo se lleva a cabo en un canal (o "feeder", alimentador) que asegura el transporte del vidrio desde el horno a los dispositivos de formación, habitualmente a temperaturas del orden de 1200°C a 1300°C, esta relación R1 se elige con un valor preferiblemente igual o superior a 0,5, véase a 0,8, e inferior o igual a 1,2, véase a 1,0. En especial en el caso de una adición, hecha en el canal de óxidos de manganeso y de vanadio o de óxido de manganeso solo, se prefiere particularmente una asociación de un contenido de óxido de vanadio comprendida entre 0,19 y 0,22% y de un contenido de óxido de manganeso comprendida entre 0,13 y 0,18%. De manera general, y cualquiera sea el modo de introducción de los óxidos de manganeso y de vanadio, debe aumentarse la relación R1 si el vidrio presenta un valor de a^* demasiado bajo, y disminuirla si el vidrio presenta un valor de a^* demasiado elevado.

El óxido de cobalto produce una coloración azul intensa e implica también una disminución de la transmisión luminosa. Su rol en la presente invención es compensar un eventual componente amarillo conferido por un contenido excesivo de ión Mn^{3+} . Por lo tanto es necesario controlar perfectamente la cantidad para que la transmisión luminosa y la coloración sean compatibles con el uso previsto para el vidrio. De acuerdo con la invención, el contenido de óxido de cobalto es preferiblemente inferior o igual a 0,0025%, preferiblemente inferior o igual a 0,0020%, véase inferior o igual a 0,0015%, e incluso a 0,0010%. Más allá de 0,0025%, la transmisión luminosa del vidrio se vuelve demasiado baja, y el color demasiado azul.

En el marco de la presente invención, una composición particularmente preferida, en particular cuando los óxidos de vanadio y de manganeso se introducen en cubeta, comprende los agentes absorbentes ópticos siguientes en un contenido que varía en los siguientes límites ponderales:

Fe_2O_3	0,02 a 0,08%
V_2O_5	0,16 a 0,25%
MnO	0,20 a 0,30%

CoO 0 a 0,0020%

Otra modalidad preferida, en particular cuando los óxidos de vanadio y de manganeso o el óxido de manganeso solo se adicionan en canal, consiste en elegir los siguientes intervalos para las composiciones:

Fe₂O₃ 0,02 a 0,08%

V₂O₅ 0,19 a 0,22%

MnO 0,13 a 0,18%

CoO 0 a 0,0010%

Como regla general, es difícil prever las propiedades ópticas y energéticas de un vidrio cuando contiene varios agentes ópticos absorbentes. En efecto, estas propiedades son el resultado de una interacción compleja entre los diferentes agentes cuyo comportamiento está además ligado a su estado de oxidación. Este es particularmente el caso para las composiciones de acuerdo con la invención, que contienen por lo menos tres óxidos que existen con varias valencias.

En la presente invención, la elección de los absorbentes ópticos, de su contenido y de su estado de óxido-reducción es determinante para la obtención de las propiedades ópticas requeridas.

En especial la redox, definida por la relación entre el contenido molar de óxido ferroso (expresado en FeO) y el contenido molar de hierro total (expresado en Fe₂O₃) es inferior a 0,2, preferiblemente inferior o igual a 0,1.

Por lo general se controla la redox con ayuda de agentes oxidantes tales como sulfato de sodio, y agentes reductores tales como el coque, cuyos contenidos relativos se ajustan para obtener la redox deseada. Las formas oxidadas del vanadio y del manganeso también pueden desempeñar un rol de oxidante frente al óxido de hierro, lo que hace que la predicción de las propiedades ópticas de un vidrio resultante de una mezcla dada sea particularmente compleja, véase imposible.

La composición de acuerdo con la invención permite obtener un vidrio que posee preferiblemente una transmisión luminosa global TL_C calculada para un espesor de 3 mm a partir de un espectro experimental, tomándose como referencia el iluminante estándar C y el observador de referencia "CIE 1931", superior o igual al 70%, en especial superior o igual al 80%, lo cual permite obtener el efecto de transparencia deseado.

En la presente memoria se utiliza la expresión "sílico-sodo-cálcica" en un sentido amplio, y se refiere a cualquier composición de vidrio constituida por una matriz vítrea que comprende los componentes siguientes (expresado en % en peso):

SiO₂ 64 - 75%

Al₂O₃ 0 - 5%

B₂O₃ 0 - 5%

CaO 5 - 15%

MgO 0 - 10%

Na₂O 10 - 18%

K₂O 0 - 5%

BaO 0 - 5%

Por conveniencia en la presente memoria la composición de vidrio sílico-sodo-cálcica puede comprender, además de las impurezas inevitables contenidas en especial en las materias primas, un contenido bajo (hasta 1%) de otros constituyentes, por ejemplo agentes que ayudan a la fusión o afinado del vidrio (SO₃, Cl, Sb₂O₃, As₂O₃) o que provienen de la adición eventual de vidrio pulverizado reciclado, a la mezcla vitrificable.

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

La alúmina Al₂O₃ desempeña un papel particularmente importante sobre la resistencia hidrolítica del vidrio. Cuando el vidrio de acuerdo con la invención está destinado a formar cuerpos huecos que contienen líquidos, es preferible que el contenido de aluminio sea superior o igual al 1%.

Los óxidos alcalinos Na_2O y K_2O facilitan la fusión del vidrio y permiten ajustar su viscosidad a las elevadas temperaturas con el objeto de mantenerla en un valor cercano al de un vidrio estándar. El K_2O puede utilizarse hasta un 5% ya que más allá se presenta el problema del elevado coste de la composición. Por otra parte, el aumento del porcentaje de K_2O solo puede efectuarse, en lo esencial, en detrimento del Na_2O , lo que contribuye a aumentar la viscosidad. La suma de los contenidos de Na_2O y K_2O , expresados en porcentajes ponderales, es preferiblemente igual o superior a 10%, y es ventajoso que sea inferior a 20%. Si la suma de estos contenidos es superior al 20% o si el contenido de Na_2O es superior a 18%, la resistencia hidrolítica se reduce fuertemente.

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

El MgO puede utilizarse hasta aproximadamente un 10%, y su supresión puede compensarse, por lo menos parcialmente, mediante un aumento del contenido de Na_2O y/o SiO_2 . De preferencia el contenido de MgO es inferior a 5%, y de manera particularmente ventajosa es inferior a 2%, lo que tiene por efecto aumentar la capacidad de absorción en el espectro infrarrojo sin perjudicar la transmisión en el visible. Por otra parte, los contenidos bajos de MgO permiten disminuir el número de materias primas necesarias para la fusión del vidrio.

El BaO permite aumentar la transmisión luminosa, y puede adicionarse a la composición con un contenido inferior a 5%.

El BaO tiene una influencia mucho más débil que el CaO y MgO sobre la viscosidad del vidrio, y el aumento de su contenido se hace esencialmente en detrimento de los óxidos alcalinos, de MgO y sobre todo de CaO . Todo aumento de BaO contribuye a aumentar la viscosidad del vidrio a las bajas temperaturas. De manera preferida los vidrios de acuerdo con la invención estén exentos de BaO .

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

La composición de acuerdo con la invención puede además comprender aditivos, por ejemplo agentes absorbentes en determinadas regiones espectrales, tales como óxidos de los elementos de transición (tales como Cr_2O_3 , TiO_2 , NiO , CuO ...), u los óxidos de los elementos de tierras raras (tales como La_2O_3 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 ...), o también los agentes colorantes en estado elemental (Se , Ag , Cu). El contenido de dichos aditivos es inferior a 2%, y preferiblemente inferior a 1%, e incluso a 0,5%, véase cero (con la excepción de impurezas inevitables). De manera particularmente preferida, los vidrios de acuerdo con la invención no contienen óxidos de tierras raras, y en especial óxido de neodimio que es especialmente caro. Los vidrios no contienen óxido de cerio, lo que puede provocar en los vidrios pobres en hierro un fenómeno de solarización en el que el vidrio se vuelve marrón bajo el efecto de las radiaciones energéticas tales como la radiación UV. También es ventajoso que el contenido de selenio sea cero, ya que este óxido presenta una fuerte tendencia a volatilizarse durante la fusión del vidrio, lo que hace necesarios costosos equipos de descontaminación.

La composición de vidrio de acuerdo con la invención es adecuada para fundirse en condiciones de producción del vidrio destinado a la formación de cuerpos huecos mediante las técnicas de prensado, soplado, moldeo. La fusión tiene lugar por lo general en hornos de llama, eventualmente provistos con electrodos que aseguran el calentamiento del vidrio en la masa mediante el paso de la corriente eléctrica entre los dos electrodos. Para facilitar la fusión, y en especial hacer que la misma sea interesante desde el punto de vista mecánico, la composición de vidrio presenta ventajosamente una temperatura correspondiente a una viscosidad η tal que $\log \eta = 2$ que es inferior a 1500°C . Incluso preferentemente la temperatura correspondiente a la viscosidad η tal que $\log \eta = 3,5$ (con la notación $T(\log \eta = 3,5)$) y la temperatura de liquidus (con la designación T_{liq}) satisfagan la relación:

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

y mejor aún:

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

La adición de óxidos absorbentes ópticos puede efectuarse en el horno (en tal caso se habla de "coloración en cubeta") o en los canales que transportan el vidrio entre el horno y las instalaciones de formación (en tal caso se habla de "coloración en el alimentador. La coloración en el alimentador requiere una instalación particular de adición y mezcla, pero presenta en cambio ventajas de flexibilidad y de reactividad particularmente apreciadas cuando se requiere la producción de una amplia gama de colores y/o de propiedades ópticas particulares. En el caso particular de la coloración en alimentador, los agentes absorbentes ópticos se incorporan en fritas de vidrio o aglomerados, los cuales se adicionan a un vidrio transparente para formar después de homogeneización los vidrios de acuerdo con la invención. Pueden emplearse fritas diferentes para cada óxido adicionado, pero puede ser ventajoso en algunos casos disponer de una frita única que comprenda todos los agentes absorbentes ópticos útiles. Es deseable que los contenidos de óxido de vanadio o de óxido de manganeso en las fritas o los aglomerados utilizados estén comprendidos entre el 15 y el 25%, de manera de no sobrepasar los coeficientes de dilución de la frita en el vidrio fundido superiores al 2%. Más allá, se vuelve en efecto difícil homogeneizar adecuadamente el vidrio fundido sin dejar de conservar fuertes tiradas compatibles con un reducido coste económico global del procedimiento. También

se ha observado que el grado de oxidación del vanadio y del manganeso en el seno de las fritas desempeña un rol no insignificante sobre la redox del vidrio final. Las fritas oxidadas, que por lo tanto contienen una mayor parte de iones vanadio o manganeso en su grado de oxidación más elevado, permiten obtener más fácilmente las redox preferidas después de la mezcla, por lo que se les emplea preferiblemente. Igualmente, se prefiere que las flamas situadas por arriba del baño de vidrio contenido en el canal o alimentador tengan un carácter oxidante, lo que puede obtenerse mediante una regulación o ajuste de comburente con respecto al combustible tal que se agrega el comburente en una proporción sobre-estequiométrica. Cuando el comburente es oxígeno (O_2) y el combustible es metano (CH_4), la relación molar O_2/CH_4 es preferiblemente superior o igual a 2, en especial superior o igual a 2,1, véase 2.2. Según un modo de realización preferido, sólo se adiciona el óxido de vanadio en cubeta; en cuanto al óxido de manganeso, el mismo se adiciona en canal, en forma de fritas o aglomerados.

La presente invención se comprenderá mejor mediante la lectura de la siguiente descripción detallada de ejemplos de realización no restrictivos y de las figuras adjuntas:

- la tabla 1 ilustra diferentes composiciones de vidrios;

- la tabla 2 ilustra el efecto de la relación R1 entre el contenido ponderal de óxido de manganeso y el contenido ponderal de óxido de vanadio;

- la figura 1 ilustra el efecto suplementario del óxido de manganeso sobre la TUV cuando se emplea en combinación con el óxido de vanadio.

Los ejemplos de composiciones de vidrio dadas a continuación (tablas 1 y 2) permiten apreciar mejor las ventajas ligadas con la presente invención.

En estos ejemplos se indican los valores de las propiedades ópticas siguientes calculadas para un espesor de vidrio de 3 mm a partir de espectros experimentales:

- la transmisión ultravioleta (TUV) calculada utilizando la distribución espectral solar definida por Parry Moon (J. Franklin Institute, volumen 230, págs. 583-617, 1940) para una masa de aire 2 y en el intervalo de longitudes de onda de 295 a 380 nm.

- el factor de transmisión luminosa global (TL_c) calculado entre 380 y 780 nm, como también las coordenadas cromáticas L^* , a^* y b^* . Estos cálculos se efectúan teniendo en cuenta el iluminante C tal como se le define en la norma ISO/CIE 10526 y el observador de referencia colorimétrico C.I.E. 1931 tal como se le define en la norma ISO/CIE 10527.

En las tablas 1 y 2 se indican asimismo:

- los contenidos ponderales de óxido de hierro, de vanadio, de manganeso y de cobalto;

- cuando se la ha medido, la redox definida como la relación molar del FeO al hierro total expresado en forma de Fe_2O_3 . El contenido de hierro total se mide por fluorescencia X, y el contenido del FeO se mide químicamente por vía húmeda;

- la relación R1 igual al contenido en masa de óxido de manganeso referido al contenido en masa de óxido de vanadio.

Cada una de las composiciones que figuran en las tablas 1 y 2 se prepara a partir de la siguiente matriz vítrea, cuyos contenidos se expresan en porcentajes ponderales, corrigiéndose el contenido de sílice en dicha matriz para adaptarla al contenido total de agentes colorantes adicionados.

SiO_2	71,0%
Al_2O_3	1,40%
CaO	12,0%
MgO	0,1%
Na_2O	13,0%
K_2O	0,35%

Las composiciones de vidrio 1 y 8 descritas en la Tabla 1, se prepararon mediante la adición de óxidos absorbentes ópticos mediante un procedimiento de coloración en cubeta. Ilustran el efecto importante del óxido de vanadio, acoplado con el óxido de manganeso, sobre la TUV. El ejemplo comparativo 1 es una composición de vidrio transparente usual, utilizado tanto como vidrio hueco como vidrio plano. Su TUV, que sobrepasa el 90%, se reduce a alrededor de 40% mediante la adición de 0,11% de óxido de vanadio, y seguidamente a menos de 20% mediante la adición de contenidos más elevados. Los ejemplos 6, 7 y 8 ilustran el efecto del óxido de cobalto, que sirve para

regular el valor de b^* para obtener, si se desea, colores muy ligeramente azulados. También puede observarse que estas composiciones, que presentan una relación R1 cercana a 1,5, son más neutras que las composiciones 3, 4 y 5, las cuales tienen una relación R1 cercana a 1. La neutralidad más elevada se caracteriza en especial por valores de a^* más cercanos al valor 0. Este punto ilustra la importancia de la relación R1, puesta en evidencia en el marco de la presente invención. El ejemplo 1 muestra que el contenido de V_2O_5 de los vidrios de acuerdo con la invención debe ser imperativamente superior o igual a 0,11% para obtener una transmisión ultravioleta inferior o igual a 40%.

Tabla 1

Ejemplo	Comparativo 1	1	2	3	4	5	6*	7*	8*
Fe_2O_3 (%)	0,02	0,04	0,09	0,09	0,06	0,06	0,02	0,06	0,06
Redox	0,3	< 0,1							
V_2O_5 (%)	-	0,11	0,21	0,21	0,25	0,25	0,20	0,20	0,20
MnO (%)	-	0,15	0,06	0,20	0,25	0,25	0,30	0,30	0,30
CoO (%)	-	0,0011	-	-	-	0,0015	-	0,0015	0,0025
R1	-	1,4	0,2	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,5
TUV (%)	90,1	39,8	18,7	17,5	17,9	17,7	19,8	19,1	19,2
TL_c (%)	92,1	85,9	86,7	85,3	85,9	82,4	83,7	83,3	79,8
a^*	-0,2	-1,1	-2,3	-2,1	-1,0	-1,1	0,1	-0,2	-0,2
b^*	0,1	0,5	2,3	2,6	2,9	0,8	2,7	1,2	-0,5

Los ejemplos 6 a 8 están fuera de la invención

Los ejemplos presentados en la tabla 2 ilustran también la importancia que puede adquirir la relación R1 sobre las propiedades ópticas en función del proceso de adición de materias ópticamente activas.

Los dos ejemplos presentados (ejemplo comparativo 2 y ejemplo de acuerdo con la invención, 9) tienen los mismos contenidos de óxidos de vanadio, de manganeso y de cobalto, y se caracterizan por una relación R1 cercana a 1,5, pero la adición de estos óxidos se llevó a cabo en condiciones diferentes. Mientras que esta relación R1 se adapta particularmente bien a las condiciones de adición de los óxidos absorbentes en el horno, y permite obtener un vidrio particularmente neutro (ejemplo 9), esta misma relación, en este caso preciso, se adapta mal a las condiciones de adición de los óxidos absorbentes en el alimentador, ya que el ejemplo comparativo 2 presenta una coloración púrpura muy pronunciada caracterizada por valores de a^* y b^* muy elevados y un TL_c bajo. El ejemplo 10, llevado a cabo por coloración en el alimentador, muestra por el contrario que una relación R1 mucho más baja se adapta mucho mejor a este modo de coloración.

Tabla 2

Ejemplo	Comparativo 2	9	10
Fe ₂ O ₃ (%)	0,04	0,09	0,05
Redox			0
V ₂ O ₅ (%)	0,17	0,17	0,19
MnO (%)	0,25	0,25	0,14
CoO (%)	0,0010	0,0010	0,0006
R1	1,5	1,5	0,7
Coloración	Alimentador	Horno	Alimentador
TUV (%)	19,8	20,0	20,6
TLC (%)	58,2	78,0	83,1
a*	7,8	0,3	-0,2
b*	3,1	1,0	2,1

La Figura 1 presenta el efecto del óxido de manganeso sobre la TUV de los vidrios que comprenden 0,09% de Fe₂O₃ y 0,21% de V₂O₅ (ejemplos 2 y 3 de acuerdo con la invención). Puede comprobarse el efecto interesante del óxido de manganeso en combinación con el óxido de vanadio. Este efecto beneficioso es sorprendente ya que solo el efecto decolorante del óxido de manganeso, que se basa sobre una absorción en el campo del espectro visible y no de la radiación ultravioleta, era conocido por el experto en la materia.

REIVINDICACIONES

1. Composición de vidrio hueco formado por moldeo, prensado o soplado que presenta una composición de vidrio sílico-sodo-cálcico que comprende los siguientes constituyentes, en porcentaje en peso:

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

y no contiene óxido de cerio, caracterizada por que dicha composición comprende los agentes absorbentes ópticos a continuación en un contenido que varía dentro de los límites ponderales siguientes:

15	Fe ₂ O ₃ (hierro total)	0,01 a 0,15%
	V ₂ O ₅ (vanadio total)	0,11 a 0,40%
	MnO (manganeso total)	0,05 a 0,40%

y por que la redox del vidrio es inferior o igual a 0,2,

y por que presenta para un espesor de 3 mm una transmisión ultravioleta TUV, medida entre 295 y 380 nm, inferior o igual a 40%, y coordenadas cromáticas (a*, b*) con iluminante C comprendidas entre -3 y +3.

20 2. Objeto según la reivindicación 1, caracterizado por que el contenido de MnO es superior o igual al 0,10%, en especial 0,13%.

3. Objeto según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que contiene óxido de cobalto CoO con un contenido inferior o igual a 0,0025%.

25 4. Objeto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el contenido de V₂O₅ es superior o igual a 0,16%, en especial comprendido entre 0,19 y 0,22%.

5. Objeto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que presenta para un espesor de 3 mm, una transmisión ultravioleta inferior o igual al 20%.

30 6. Objeto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que presenta para un espesor de 3 mm, una coordenada cromática a* medida bajo el iluminante C, comprendida entre -2 y 2, preferiblemente entre -1 y 1.

7. Objeto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que presenta para un espesor de 3 mm, una coordenada cromática b* medida bajo el iluminante C, comprendida entre 0 y 3.

35 8. Objeto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que presenta para un espesor de 3 mm, un factor de transmisión luminosa bajo el iluminante C, superior o igual al 70%, preferiblemente superior o igual al 80%.

9. Objeto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que su composición comprende los siguientes agentes colorantes con un contenido que varía en los siguientes límites ponderales:

40	Fe ₂ O ₃ (hierro total)	0,02 a 0,08%;
	V ₂ O ₅ (vanadio total)	0,16 a 0,25%;
	MnO (manganeso total)	0,20 a 0,30%;
	CoO	0 a 0,0020%.

10. Objeto según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que comprende su composición comprende los agentes colorantes a continuación en un contenido que varía en los siguientes límites ponderales:

Fe_2O_3 (hierro total)	0,02 a 0,08%;
V_2O_5 (vanadio total)	0,19 a 0,22%;
MnO (manganeso total)	0,13 a 0,18%;
CoO	0 a 0,0010%.

- 5 11. Objeto según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la redox del vidrio es inferior o igual a 0,1.
- 10 12. Procedimiento de fabricación de un objeto según la reivindicación 1 y caracterizado además por una relación $\text{MnO}/\text{V}_2\text{O}_5$ comprendida entre 1,2 y 1,8, que comprende una etapa de fusión de la mezcla vitrificable en un horno de fusión, aportando dicha mezcla vitrificable la totalidad de los óxidos comprendidos en dicha composición, y una etapa de formado de dicho vidrio para obtener un objeto hueco.
- 15 13. Procedimiento de fabricación de un objeto según la reivindicación 1 y caracterizado además por una relación $\text{MnO}/\text{V}_2\text{O}_5$ comprendida entre 0,5 y 1,2, que comprende una etapa de fusión de una parte de la mezcla vitrificable, una etapa de transporte del vidrio fundido hasta el dispositivo de formación, durante la cual se adicionan óxidos a dicho vidrio fundido por medio de fritas de vidrio o de aglomerados, aportándose a la composición solo durante esta etapa la totalidad de los óxidos de vanadio y de manganeso o el óxido de manganeso y una etapa de formación de dicho vidrio para obtener un objeto hueco.
14. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que la relación $\text{MnO}/\text{V}_2\text{O}_5$ está comprendida entre 0,8 y 1,2.

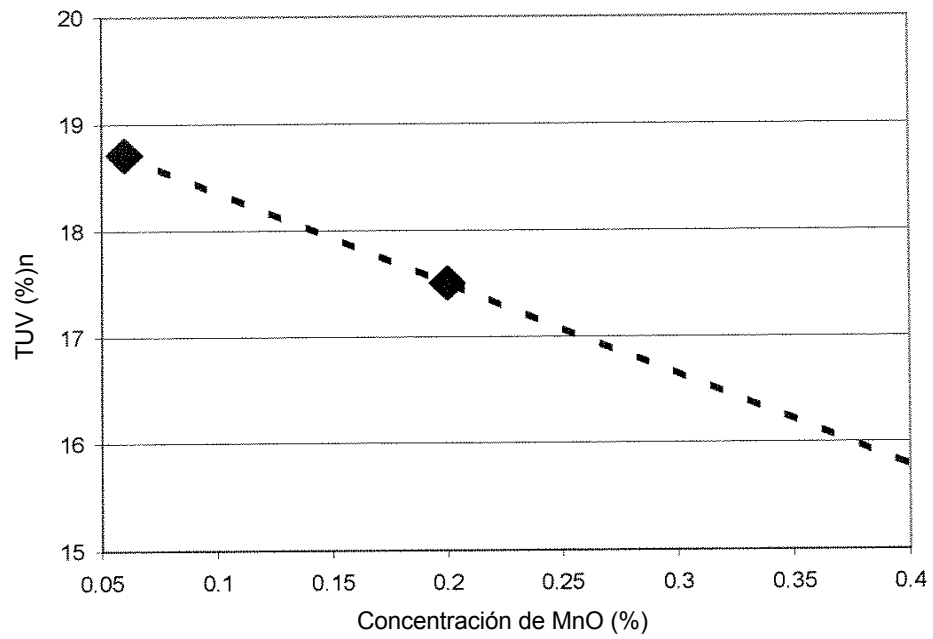


Figura 1