

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 629**

51 Int. Cl.:

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2002 PCT/FR2002/02210**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2003 WO03004427**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2002 E 02751287 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 1401780**

54 Título: **Composición de vidrio gris destinada a la fabricación de acristalamiento**

30 Prioridad:

02.07.2001 FR 0108773

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

02.01.2017

73 Titular/es:

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)

**18, AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR**

72 Inventor/es:

**TEYSSÉDRE, LAURENT y
JEANVOINE, PIERRE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 595 629 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 gris destinada a la fabricación de acristalamiento

5 La invención se refiere a una composición de vidrio de tipo silicato sodo-cálcico destinada a la realización de vidrios planos de color gris. Aunque la invención no esté limitada a tal aplicación, más concretamente se describe en referencia a aplicaciones para el automóvil, en particular, para formar parabrisas y acristalamientos laterales situados delante de un vehículo.

10 Los acristalamientos destinados a la industria del automóvil se someten a distintas exigencias. En cuanto a propiedades ópticas, estas exigencias se regulan vía reglamentación, por ejemplo cuando se trata de la transmisión luminosa de un parabrisas, o por deseo de la comodidad del usuario, por ejemplo por lo que se refiere a la transmisión energética, o también por razones de estética, en particular, por lo que se refiere al color.

Además de las exigencias relativas a la transmisión luminosa y a la transmisión energética, los acristalamientos situados delante de los vehículos deben responder a los deseos de los fabricantes de automóviles en lo que se refiere al color, en particular relativamente a la longitud de onda dominante y a la pureza.

15 Si los agentes susceptibles de conferir uno u otro color se conocen generalmente, la búsqueda de un color particular en términos de ámbito de longitud de onda y de pureza, asociada a características específicas, por ejemplo de los factores de transmisión luminosa y de transmisión energética en una gama de valores bien definida, es difícil.

Así, para obtener un vidrio de color gris, se conoce el añadir agentes colorantes en las materias primas destinadas a ser fundidas para realizar la matriz vidriera. Estos agentes colorantes son por ejemplo el hierro, el selenio, el níquel, el cobalto, el cerio, el erbio...

20 Algunos de estos agentes, tal como el erbio, son costosos y por esta razón no se emplean o se añaden en muy pequeña cantidad en la composición de vidrio.

25 Otros, se presumen ser muy contaminantes y requieren la instauración de importantes dispositivos de filtración, lo que genera un sobre coste excesivo. Es el caso, en particular, del selenio que se emplea generalmente para la realización de vidrios grises y que 70 a 85% de su masa se libera en la atmósfera durante la fusión. Por lo tanto, los sistemas de filtración específicos a este elemento que equipan las instalaciones de fusión que permiten evitar una contaminación de la atmósfera aumentan el coste de realización de estos vidrios. Por otra parte, estos vidrios son delicados de emplear debido a la existencia de varios grados de oxidación del selenio.

30 Otros agentes colorantes sólo permiten obtener la coloración deseada si su contenido en la composición de vidrio es relativamente elevado. La introducción de una cantidad importante de colorantes que contienen níquel en la composición de vidrio induce la formación de bolas de sulfuro de níquel en el vidrio. Los acristalamientos producidos a partir de tal vidrio tienden a romperse cuando se los somete más tarde a un tratamiento de temple térmico debido a la presencia de estas bolas.

35 Ya se conoce como formar vidrios coloreados en gris utilizando una composición de vidrio que asocia el óxido de hierro, el óxido de cobalto y el selenio. Tales vidrios son sin embargo muy oscuros y, por lo tanto, no cumplen las condiciones que se exigen para los acristalamientos situados delante de un vehículo.

40 En la patente europea 0653386, se propusieron composiciones que permiten obtener vidrios grises utilizables para el automóvil. Estas composiciones se caracterizan porque contienen bien sea una mezcla de óxido de hierro, de óxido de cobalto y de selenio, o bien una mezcla de óxido de hierro, de óxido de cobalto y de óxido de níquel, y eventualmente de selenio. Las composiciones que incluyen óxido de níquel contienen óxido de cobalto en un contenido al menos igual a 20 ppm. Estos vidrios obtenidos a partir de las composiciones de esta última categoría presentan un factor de transmisión luminosa (TL_A) que va de aproximadamente 60% a aproximadamente 72% que satisface las condiciones requeridas para un uso como parabrisas y/o acristalamiento lateral delantero. Sin embargo, los acristalamientos cuyo factor TL_A es igual o superior a 70% tienen un factor de transmisión energético (T_E) poco elevado, en el mejor de los casos, igual a aproximadamente 58%.

45 En la patente US 5.478.783, se le propusieron composiciones de vidrio silicato sodo-cálcico de color neutro que contienen de 0,3 a 0,7% de óxido de hierro, de 3 a 25 ppm de óxido de cobalto, de 0 a 50 ppm de óxido de níquel y de 0,5 a 10 ppm de selenio.

50 La presente invención tiene por objeto proponer una composición de vidrio gris de tipo silicato sodo-cálcico que presenta una transmisión luminosa global bajo iluminante A (TL_A) compatible con una utilización como acristalamiento delantero de un vehículo automóvil, en particular un parabrisas, y una transmisión energética global satisfactoria, y que es susceptible de cubrir a la superficie de un baño de metal según la técnica del vidrio flotado.

La presente invención tiene por objeto una composición de vidrio que permite obtener un acristalamiento que presenta una coloración gris relativamente neutra.

La presente invención tiene por objeto una composición de vidrio susceptible de ser elaborada en las condiciones de

ES 2 595 629 T3

oxirreducción habitualmente observadas para un vidrio flotado estándar y cuyo coste es próximo al coste de este último.

5 Estos objetivos se alcanzan según la invención gracias a una composición de vidrio gris de tipo silicato sodo-cálcico que presenta una transmisión luminosa global bajo iluminante A (TL_A) superior o igual a 69% para un espesor de 3,85 mm, que comprende los siguientes constituyentes dentro de los siguientes límites ponderales:

	SiO_2	64 - 75%
	Al_2O_3	0 - 5%
	B_2O_3	0 - 5%
	CaO	5 - 15%
10	MgO	0 - 5%
	Na_2O	10 - 18%
	K_2O	0 - 5%

y los siguientes agentes colorantes dentro de los siguientes límites ponderales:

	Fe_2O_3	0,25 - 0,65% y preferentemente 0,5 - 0,65%
15	CoO	inferior a 15 ppm y mejor aún 5 - menos de 15 ppm
	NiO	70 - 150 ppm
	Se	0

dónde Fe_2O_3 es el hierro total.

20 Según una realización preferida de la invención, la transmisión energética global (T_E) es inferior o igual a 55%, preferentemente inferior a 50%, para un espesor de 3,85 mm. Tales exigencias corresponden, en particular, a las que se requieren en el ámbito automóvil para garantizar la comodidad térmica de las personas que se encuentran en la cabina.

25 Preferentemente aún, la composición de vidrio presenta una longitud de onda dominante bajo iluminante D65 incluido entre 480 y 550 nm, preferentemente entre 490 y 510 nm, y una pureza de excitación bajo este mismo iluminante inferior a 6%, preferentemente inferior a 5%, para un espesor de 3,85 mm. Tales exigencias corresponden, en particular, a las requeridas para la coloración neutra deseada para los acristalamientos laterales delanteros de los automóviles. Según la longitud de onda dominante, el vidrio obtenido puede presentar un matiz que va del gris-azul al gris verdoso.

30 Preferentemente aún, la composición de vidrio presenta un redox inferior a 0,55 y preferentemente inferior a 0,35, y mejor aún superior a 0,18. El redox es definido por la relación entre el contenido en FeO y el contenido en hierro total, expresado bajo la forma Fe_2O_3 , estando los contenidos expresados en porcentajes ponderales.

Según una realización ventajosa de la invención, la composición no contiene selenio añadido voluntariamente, excepto las impurezas que pueden ser aportadas por algunas materias primas.

35 Según otra realización especialmente ventajosa de la invención, y, en particular, para aplicaciones de tipo parabrisas y acristalamientos laterales para automóvil, la transmisión luminosa global bajo iluminante A (TL_A) es preferentemente superior o igual a 70%, y la transmisión energética es inferior a 50%, preferentemente inferior a 48%, para un espesor de 3,85 mm.

40 En los vidrios según la invención, el sílice se mantiene generalmente en muy estrechos límites por las siguientes razones: por encima de aproximadamente 75%, la viscosidad del vidrio y su aptitud a la desvitrificación aumentan mucho lo que hace más difícil su fusión y su colada sobre un baño de estaño fundido, y por debajo de 64%, la resistencia hidrolítica del vidrio disminuye rápidamente.

Esta disminución de la resistencia hidrolítica de vidrio puede ser compensada, al menos en parte, con la introducción de Al_2O_3 , pero este óxido contribuye a aumentar su viscosidad y en disminuir la transmisión en lo visible. Por lo tanto, su utilización no se considera más que en cantidad muy limitada.

45 Los óxidos alcalinos Na_2O y K_2O facilitan la fusión del vidrio. K_2O se puede utilizar hasta 5% aproximadamente ya que más allá se plantea el problema del elevado coste de la composición. La suma del contenido en Na_2O y K_2O , expresadas en porcentajes ponderales, es preferentemente igual o superior a 13%.

Los óxidos alcalinotérreos desempeñan un papel determinante en la obtención de las propiedades de los vidrios según la invención.

Se trata del óxido MgO, según un primer modo de realización de la invención, su contenido es ventajosamente superior a 2%, en particular, por motivos económicos.

5 Según otro método de realización, su contenido es inferior a 2%. Se puso de relieve en efecto que la limitación del contenido en MgO a 2% tiene como efecto provocar el desplazamiento del máximo de la banda de absorción de FeO hacia las grandes longitudes de onda, permitiendo así aumentar la capacidad de absorción en el infrarrojo sin perjudicar a la transmisión en lo visible. La supresión total de MgO, que desempeña un papel importante sobre la viscosidad puede ser compensada, al menos en parte, con un aumento del contenido en Na₂O y/o SiO₂.

10 BaO permite aumentar la transmisión luminosa y puede ser añadido en la composición según la invención en un contenido inferior a 4%. En efecto, BaO tiene una influencia mucho más escasa que MgO y CaO sobre la viscosidad del vidrio. En el marco de la invención, el aumento de BaO se hace esencialmente en detrimento de los óxidos alcalinos, de MgO y sobre todo de CaO. Todo aumento importante de BaO contribuye por lo tanto en aumentar la viscosidad del vidrio, en particular, a bajas temperaturas. Por añadidura, la introducción de un elevado porcentaje de BaO aumenta sensiblemente el coste de la composición. De manera preferida, los vidrios según la invención están libres de BaO. Cuando contienen, el contenido en BaO está comprendido preferentemente entre 0,5 y 3,5% en peso.

Además el respeto de los límites definidos anteriormente 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 14%.

20 Cuando se desea realizar vidrios selectivos (es decir, vidrios aptos para absorber las radiaciones en un ámbito de longitud deseado, por ejemplo que corresponde a las radiaciones ultravioletas o infrarrojas, sin afectar notablemente a la transmisión luminosa), las composiciones de vidrio pueden también comprender al menos un agente absorbente óptico tal como CeO₂, TiO₂, Cr₂O₃, V₂O₅, WO₃, La₂O₃,... Se mantiene generalmente el contenido en este (estos) agente (s) inferior a 2% en peso de la composición, y preferentemente inferior a 1%.

25 Los vidrios según la invención pueden también contener hasta 1% de otros constituyentes aportados por las impurezas de las materias primas vitrificables y/o por la introducción de calcín reciclado en la mezcla vitrificable y/o por la utilización de agente de refinamiento (SO₃, Cl, SB₂O₃, As₂O₃).

30 Para facilitar la fusión, y, en particular, volver ésta mecánicamente interesante, la matriz presenta ventajosamente una temperatura que corresponde a un viscosidad η tal como $\log \eta = 2$ que es inferior a 1500°C. Preferentemente también, en particular, cuando se desea obtener el vidrio en forma de una banda de vidrio según la técnica "float", la matriz presenta una temperatura que corresponde a la viscosidad η , expresada en poises, tal que $\log \eta = 3,5$, (anotado como T ($\log \eta = 3,5$)) y una temperatura al liquidus (anotado como T_{liq}) que satisface la relación:

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

y preferentemente la relación:

35
$$T(\log \eta = 3, 5) - T_{liq} > 50 \text{ } ^\circ\text{C},$$

Los ejemplos de composiciones de vidrio dadas a continuación permiten apreciar mejor las ventajas de la presente invención.

En estos ejemplos, se indican los valores las propiedades siguientes medidas bajo un espesor de 3,85 mm:

Σ el factor de transmisión luminosa global bajo iluminante A (T_{LA}) entre 380 y 780 nm,

40 Σ el factor de transmisión energética global (T_E) integrada entre 295 y 2500 nm según la norma ISO 9050 (Parry Moon Masse d'air 2),

Σ el factor de transmisión de la radiación solar ultravioleta (T_{UV}) calculado según la norma ISO 9050,

Σ la longitud de onda dominante (λ_d) bajo iluminante D65,

Σ la pureza de excitación (P_{D65}) bajo iluminante D65.

45 Los cálculos de la transmisión luminosa (T_{LA}), de la longitud de onda dominante (λ_d) y la pureza (P) se efectúan tomando el observador de referencia colorimétrico CIE 1931 (Comisión Internacional del Alumbrado 1931).

Cada una de las composiciones que figuraban en la tabla se realizaron a partir de la matriz de vidrio siguiente, cuyo contenido se expresa en porcentajes ponderales, siendo ésta corregida a nivel del sílice para adaptarse al contenido total en agentes colorantes añadidos:

50 SiO₂ 71,00%

ES 2 595 629 T3

Al ₂ O ₃	0,70%
CaO	8,90%
MgO	3,80%
Na ₂ O	14,10%
K ₂ O	0,10%

5

Las temperaturas T ($\log \eta = 2$) y T ($\log \eta = 3,5$) que corresponden respectivamente a las viscosidades, expresadas en poises, tal que $\log \eta = 2$ y $\log \eta = 3,5$ así como la temperatura de liquidus T_{liq} son idénticos para todos los vidrios dados (siendo éstos realizados a partir de la misma matriz de vidrio) y son los siguientes:

10

T ($\log \eta = 2$)	1410°C
T ($\log \eta = 3,5$)	1100°C
T_{liq}	1060°C

Los vidrios de los ejemplos 1 a 5 son ejemplos realizados según la invención cuyas composiciones se midieron mientras que los vidrios de los ejemplos 6 a 18 se dan con sus composiciones teóricas.

15

Los ejemplos 1 a 7, 11, 15 y 16 según la invención ponen de manifiesto que, en una amplia gama de agentes colorantes, es posible obtener vidrios gris neutro que satisfacen las dificultades ópticas, a saber una elevada transmisión luminosa global ($T_{LA} > 67\%$) y una transmisión energética relativamente baja, a lo sumo igual a 55%. Estas buenas propiedades de los vidrios resultan en gran parte debido a que el contenido en óxido de cobalto en la composición es inferior a 20 ppm. Los ejemplos ponen de manifiesto también que las propiedades ópticas contempladas se pueden alcanzar sin la adición de selenio, lo que es especialmente ventajoso en términos de coste y riesgo de contaminación del medio ambiente.

20

Los vidrios obtenidos a partir de las composiciones según la invención son compatibles con las técnicas habituales de fabricación del vidrio plano. El espesor de la banda de vidrio obtenida por cobertura del vidrio en fusión sobre un baño de estaño puede alcanzar 20 mm y, en general, varía entre 0,8 y 10 mm.

25

El acristalamiento obtenido por el recorte de la banda de vidrio se puede someter posteriormente a una operación de bombeado y/o de esmaltado, en particular, cuando se trata de un acristalamiento automóvil.

30

Para realizar parabrisas o acristalamientos laterales, el acristalamiento se recorta inicialmente en una banda de vidrio cuyo espesor varía generalmente entre 3 y 5 milímetros. Bajo estos espesores, el vidrio garantiza una buena comodidad térmica. Los parabrisas o los acristalamientos laterales en cuestión se pueden laminar en cuyo caso están constituidos por varias hojas de vidrio de las cuales una al menos se obtiene a partir de la composición según la invención.

35

Los acristalamientos que entran en el marco de la presente invención se pueden someter de antemano a tratamientos de superficie o se asocian, por ejemplo, a un revestimiento orgánico tal como una película a base de poliuretanos de propiedades antilacerantes o a una película que asegura la estanqueidad en caso de rotura.

Estos acristalamientos se pueden también revestir de al menos una capa de óxido metálica obtenida por deposición química de alta temperatura según las técnicas de pirolisis o de deposición química en fase vapor (CVD) o por deposición al vacío.

Tabla

	1	2	3	4	5	6	7	8*	9*	10*	11	12*	13*	14*	15	16	17*	18*
Fe ₂ O ₃ (%)	0,56	0,57	0,54	0,54	0,58	0,51	0,26	0,50	0,60	0,45	0,49	0,34	0,62	0,45	0,51	0,45	0,5	0,45
FeO (%)	0,15	0,185	0,21	0,165	0,178	0,18	0,13	0,12	0,21	0,16	0,148	0,124	0,13	0,16	0,13	0,16	0,13	0,16
Redox	0,27	0,32	0,39	0,30	0,31	0,35	0,50	0,24	0,35	0,36	0,30	0,36	0,21	0,36	0,25	0,35	0,26	0,35
CoO (ppm)	9	6	10	9	10	0	14	13	3	15	14	15	15	10	10	0	19	18
NiO (ppm)	150	100	80	80	80	150	150	200	45	50	110	130	80	50	75	143	200	100
Se (ppm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0
T _{LA} (%)	69,3	70,3	69,0	71,7	70,4	71,7	71,7	69,2	73,2	73,1	71,3	72,1	72,4	69,0	74,5	73,3	67	67,6
T _E (%)	48,9	46,3	44,7	49,4	47,1	48,3	54,9	53,8	46,9	51,9	51,9	55,0	54,3	49,2	55,0	51,4	51,7	49,0
T _{UV} (%)	32,0	32,1	32,1	33,7	31,2	34,1	51,5	31,0	31,1	36,4	33,2	41,7	26,4	30,1	31,1	36,2	35,0	36,8
λd (nm)	507	495	493	495	495	507	495	546	492	489	495	496	499	517	497	512	517	494
PD65 (%)	2,2	4,2	5,4	3,64	4,1	2,3	2,7	3,0	5,7	5,8	3,2	2,7	2,6	1,2	2,7	1,8	1,6	3,0

* Ejemplos no conforme a la invención

REIVINDICACIONES

1.- Composición de vidrio gris de tipo silicato sodo-cálcico que presenta una transmisión luminosa global bajo iluminante A (T_{LA}) superior o igual a 69%, para un espesor de vidrio igual a 3,85 mm., caracterizada porque incluye los siguientes constituyentes dentro de los siguientes límites ponderales:

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

y los siguientes agentes colorantes dentro de los siguientes límites ponderales:

	Fe ₂ O ₃	0,25 - 0,65% y preferentemente 0,5 - 0,65%
	CoO	inferior a 15 ppm
15	NiO	70 - 150 ppm
	Se	0

dónde Fe₂O₃ es el hierro total.

2.- Composición de vidrio según la reivindicación 1, caracterizada porque el contenido en CoO varía de 5 a menos de 15 ppm.

20 3.- Composición de vidrio según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque presenta una transmisión energética global (T_E) inferior a 55%, preferentemente inferior a 50%, para un espesor de 3,85 mm.

4.- Composición de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el redox es inferior a 0,55, y preferentemente inferior a 0,35, y mejor aún superior a 0,18.

25 5.- Composición de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la transmisión energética global (T_E) es inferior a 48%.

6.- Composición de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque presenta una longitud de onda dominante comprendida entre 480 y 550 nm y una pureza inferior a 6%, bajo iluminante D65 y para un espesor de 3,85 mm.

30 7.- Composición de vidrio según la reivindicación 6, caracterizada porque presenta una longitud de onda comprendida entre 490 y 510 nm.

8.- Composición de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizada porque presenta una pureza inferior a 5%.

9.- Composición de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque incluye por otro lado al menos un agente absorbente óptico tal como CeO₂, TiO₂, Cr₂O₃, V₂O₅, WO₃, La₂O₃.

35 10.- Composición de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque la diferencia entre la temperatura que corresponde a una viscosidad η , expresada en poises, tal que $\log \eta = 3,5$, y la temperatura de liquidus T_{liq} , es superior a 20°C y preferentemente superior a 50°C.

11.- Composición de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la temperatura que corresponde a una viscosidad η , expresada en poises, tal que $\log \eta = 2$, es inferior a 1500°C.

40 12.- Acristalamiento, caracterizado porque incluye al menos una hoja de vidrio cuya composición química es definida por una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13.- Acristalamiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la hoja presenta una longitud de onda dominante comprendida entre 480 y 550 nm y una pureza inferior a 6%, bajo iluminante D65 y para un espesor de 3,85 mm.

ES 2 595 629 T3

14.- Acristalamiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la hoja presenta una longitud de onda dominante comprendida entre 490 y 510 nm y una pureza inferior a 5%.

15.- Acristalamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque la hoja presenta un espesor de hasta 20 mm, preferentemente comprendido entre 0,8 y 10 mm.

5 16.- Acristalamiento laminado que incluye dos hojas de vidrio en el que una al menos es un acristalamiento según la reivindicación 12.