

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 358**

51 Int. Cl.:

C03C 1/10 (2006.01)

C09C 1/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2012 E 12425036 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2631221**

54 Título: **Composición para la coloración de vidrio, gránulos, uso de la misma y procesos de fabricación de gránulos y de vidrio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2017

73 Titular/es:

VETRICERAMICI S.P.A
Via 1° Maggio 35
48010 Casola Valsenio (RA), IT

72 Inventor/es:

BETTOLI, MICHELE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 616 358 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 para la coloración de vidrio, gránulos, uso de la misma y procesos de fabricación de gránulos y de vidrio

5 La presente invención se refiere a una composición colorante libre de óxido de níquel y al uso de la misma para la coloración de vidrio. El vidrio de color se produce mediante la adición de cantidades muy pequeñas de sustancias colorantes a la mezcla vitrificable. En particular, las mezclas colorantes se añaden a la matriz de vidrio transparente durante la etapa de fundición de vidrio por medio de dispensadores en los que se carga el colorante, normalmente en forma de gránulos o comprimidos.

10 Los colorantes usados en este sector son principalmente óxidos metálicos, en particular, óxidos de metales de transición.

15 Por ejemplo, óxido de hierro (III) se usa a fin de conferir un color verde oliva al vidrio en condiciones reductoras o bien un color azul verdoso en condiciones de oxidación.

A fin de producir vidrio oscuro (negro), se usan ampliamente composiciones colorantes a base de óxido de níquel.

20 En particular, el óxido de níquel añadido en bajas cantidades (normalmente a una concentración de aproximadamente el 1 %) a una mezcla de óxidos de metales de transición (dióxido de manganeso, óxido de cromo y óxido de cobalto) se añade a la mezcla vitrificable a fin de obtener un vidrio oscuro caracterizado por un color con tonos que varían de azul a violeta, a negro.

25 El vidrio oscuro, esencialmente negro, se usa en gran medida en la producción de envases de grado alimentario o envases para uso cosmético y farmacéutico a fin de proteger el contenido (tal como los alimentos y/o los fármacos) de la radiación que tiene una longitud de onda menor que 500 nanómetros (nm), en particular, de la radiación ultravioleta.

30 El uso de composiciones colorantes que contienen óxido de níquel hace que el proceso de fabricación de vidrio y el procedimiento para la producción de la propia mezcla colorante sean muy peligrosos para la salud de los trabajadores.

35 Se conoce bien y también se especifica en la clasificación de la Comunidad Europea que el níquel es un elemento que se sospecha que es una causa de cáncer. En particular, la exposición prolongada o repetida a compuestos a base de níquel, tales como el óxido de níquel, puede provocar daños graves a diversos órganos o reacciones alérgicas fuertes en la piel.

Por este motivo, se regula estrictamente el uso de níquel o compuestos que lo contengan. En particular, la liberación de níquel está limitada por el reglamento n.º 1907/2006 relativo al REACH de la Comunidad Europea, anexo XVII.

40 El uso de óxido de níquel a nivel industrial supone un procedimiento de autorización muy largo y costoso. Por lo tanto, actualmente, los procesos para la producción de colorantes de vidrio a base de óxido de níquel y los procesos colorantes de vidrio que usan estos tipos de colorantes implican una serie de normas muy restrictivas que son incómodas de seguir.

45 Por este motivo, en el sector hay una gran necesidad de tener una composición para la coloración de vidrio que esté libre de óxido de níquel y pueda asegurar un color oscuro del vidrio que sea comparable al obtenido usando los colorantes disponibles actualmente para este fin.

50 La oportunidad de tener disponible una composición colorante libre de níquel para la obtención de vidrio oscuro evitaría por encima de todo los costosos y exigentes procedimientos burocráticos requeridos para el uso de una sustancia peligrosa tal como óxido de níquel.

55 Además, el uso de una composición colorante libre de níquel permitiría que el proceso para la producción de vidrio de color fuese racionalizado, ya que los expedientes y/o las operaciones ligadas al uso de un colorante que contiene óxido de níquel ya no serían necesarios.

Por ejemplo, ya no sería necesario sellar el equipo, igual que la autorización por parte de la Comunidad Europea ya no sería obligatoria.

60 La patente estadounidense 3.928.050, considerada como el estado de la técnica más próximo, desvela una composición colorante para envases de vidrio de color verde champán oscuro, que contiene óxidos de Cr, Mn y Co y está libre de NiO.

65 La presente invención encaja en este contexto y resuelve los problemas de la técnica anterior con una composición colorante para vidrio que comprende dióxido de manganeso (MnO₂), óxido de cromo (III) (Cr₂O₃), óxido de cobalto (Co₃O₄) y un medio vítreo.

Además, la presente invención considera el proceso para la producción de la composición colorante y el uso de la misma para conferir un color oscuro, esencialmente negro, al vidrio.

5 La composición para la coloración de vidrio de la presente invención está caracterizada por la ausencia de compuestos que contienen níquel, en concreto, carece de óxido de níquel, y, en otras palabras, es una composición libre de níquel que puede usarse para obtener vidrio oscuro (negro).

10 La composición de la presente invención, a pesar de estar libre de óxido de níquel, permite ventajosamente que se obtenga un color oscuro de vidrio que sea comparable a o mejor que el obtenido con las composiciones que contienen óxido de níquel actualmente usadas para la coloración de vidrio.

15 Además, estando libre de óxido de níquel, la composición colorante de la presente invención no está sujeta al reglamento n.º 1907/2006 relativo al REACH de la Comunidad Europea, anexo XVII, discutido anteriormente. Por lo tanto, además de ser más seguro, cualquier proceso para la producción de vidrio de color que use la composición colorante de la presente invención también será más económico ya que no requerirá ninguna autorización particular. Finalmente, además de estar libre de óxido de níquel, la composición de la presente invención contiene cantidades reducidas de óxido de cobalto y óxido de cromo en comparación con los colorantes de vidrio usados actualmente.

20 El óxido de cobalto, como el óxido de níquel, es un producto muy costoso. Por lo tanto, la composición colorante de la presente invención es también más económica en comparación con las conocidas en la técnica, ya que está libre de óxido de níquel y se caracteriza por bajas concentraciones de óxido de cobalto.

25 Con respecto al óxido de cromo, este compuesto es muy peligroso porque cuando el cromo tiene un estado de oxidación de +6, forma el trióxido de cromo, que es un compuesto gaseoso altamente tóxico.

La composición de la presente invención se caracteriza por una concentración reducida de óxido de cromo en comparación con las conocidas en la técnica y, por tanto, también es más segura (habiendo una menor probabilidad de formación de trióxido de cromo).

30 La composición comprende: del 35-50 % en peso de MnO_2 , del 4-10 % en peso de Cr_2O_3 , del 0,5-1,5 % en peso de Co_3O_9 y del 40-60 % del medio vítreo de sílice y/o al menos un silicato. El óxido de manganeso (MnO_2) está comprendido preferentemente en una cantidad igual al 40-45 %.

35 El Cr_2O_3 está comprendido preferentemente en una cantidad igual al 5-8 % en peso.

El Co_3O_4 está comprendido preferentemente en una cantidad igual al 0,8-1,2% en peso.

40 En una realización preferida, la composición comprende: del 40-45 % en peso de MnO_2 ; del 5-8 % en peso de Cr_2O_3 , del 0,8-1,2 % en peso de Co_3O_4 y del 45-55 % del medio vítreo.

El medio vítreo es sílice y/o al menos un silicato.

45 En particular, el al menos un silicato es un silicato de sodio, preferentemente seleccionado entre silicato de sodio 1:2 ($Na_2O \cdot 2SiO_2$), silicato de sodio 1:3 ($Na_2O \cdot 3SiO_2$) y/o mezclas de los mismos.

Preferentemente, dicho al menos un silicato es anhidro.

50 En una realización particularmente preferida de la invención, el medio vítreo comprende una mezcla de silicato de sodio 1:2 ($Na_2O \cdot 2SiO_2$) y silicato de sodio 1:3 ($Na_2O \cdot 3SiO_2$) que comprende silicato de sodio 1:3 al 42-48 % en peso y silicato de sodio 1:2 al 2-8 % en peso.

Los porcentajes deben considerarse porcentajes en peso en relación al peso total de la composición colorante.

55 El óxido de cobalto usado para la producción de la composición colorante de la invención es preferentemente una mezcla de CoO y Co_2O_3 .

60 El óxido de cromo (Cr_2O_3) para la producción de la composición colorante de la invención está preferentemente en polvo o en forma de cristal, más preferentemente en forma de polvo cristalino. Las partículas cristalinas de óxido de cromo tienen dimensiones que preferentemente varían de 3 a 10 micras.

Según un aspecto adicional de la presente invención, la composición para la coloración de vidrio se formula como polvo o bien como microgránulos, comprimidos o gránulos.

65 Se prefiere particularmente la formulación en gránulos.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un proceso para la granulación de la composición colorante de la invención que comprende las siguientes etapas:

- 5 (i) proporcionar una mezcla colorante según la presente invención;
 (ii) humedecer la mezcla colorante;
 (iii) reducir la mezcla en gránulos;
 (iii) humedecer los gránulos de colorante;
 (iv) secar los gránulos.

10 En particular, la etapa (i) implica mezclar las materias primas necesarias para la formulación de la composición colorante en cuestión en cantidades adecuadas.

Las materias primas pueden ser óxidos metálicos, en particular, óxidos de metales de transición, y agentes de vitrificación, fundición, estabilización, refinación y/u opacificantes.

15 En referencia particular a la presente invención, MnO_2 , Cr_2O_3 , Co_3O_4 y el medio vítreo se mezclan en las cantidades que se han indicado previamente.

20 Preferentemente, la mezcla colorante se compacta antes de reducirse en gránulos.

La granulación se logra preferentemente mediante aplastamiento.

25 La etapa de humidificación se lleva a cabo en una atmósfera que comprende preferentemente del 15 al 35 % en peso de agua, más preferentemente, del 20 al 30 % en peso de agua.

La etapa de secado se lleva a cabo a una temperatura que preferentemente varía entre 150 y 300 °C, más preferentemente, entre 180 y 260 °C.

30 El tiempo de secado preferentemente varía entre 5 y 30 minutos, más preferentemente, entre 5 y 15 minutos.

El secado se lleva a cabo preferentemente en rotación, esto es, se lleva a cabo a la vez que los gránulos se agitan para cambiar continuamente la superficie expuesta al agente de secado.

35 Después de la etapa de secado, puede proporcionarse una etapa de tamizado.

Los gránulos obtenidos con el proceso descrito anteriormente tienen una densidad que es preferentemente igual o mayor que la densidad de la matriz de vidrio fundido.

40 En una realización preferida de la invención, los gránulos de colorante obtenidos según la presente invención se caracterizan por una densidad que varía preferentemente de 1 a 5 g/cm³, más preferentemente, varía entre 2 y 3 g/cm³.

45 En una realización preferida adicional de la invención, los gránulos de colorante tienen una dimensión que varía preferentemente entre 1 y 15 mm, más preferentemente, entre 2 y 10 mm.

En una realización preferida adicional de la invención, los gránulos de colorante de la presente invención están caracterizados por una humedad menor que el 5% p/p, preferentemente menor que el 3% p/p, más preferentemente, menor que el 2% p/p.

50 La densidad de los gránulos según la presente invención permite una distribución homogénea y/o una mezcla de colorante en la matriz de vidrio fundido durante el proceso de producción del vidrio de color. La distribución homogénea y/o la mezcla del colorante hacen posible que se obtenga una coloración rápida y uniforme del vidrio. El vidrio con un color mejorado asegura una alta calidad del producto final, cualquiera que este sea.

55 La composición colorante según la presente invención, preferentemente en forma de gránulos, se usa para colorear el vidrio por medio de cualquier procedimiento para la producción de vidrio de color. El proceso para la producción de vidrio de color según la presente invención comprende las siguientes etapas:

- 60 • proporcionar una matriz de vidrio fundido;
 • añadir el colorante según la presente invención;
 • formar el vidrio.

La fundición del vidrio se lleva a cabo a una temperatura que varía preferentemente entre 1000 y 2000 °C; más preferentemente, varía preferentemente entre 1200 y 1600 °C.

65

El colorante se añade a la matriz de vidrio fundido a una concentración que varía preferentemente entre el 1 y el 6 %, más preferentemente, entre el 3 y el 6 % en peso en relación a la matriz de vidrio fundido.

La composición de la presente invención puede añadirse a la matriz de vidrio por sí sola o bien en combinación con otras composiciones colorantes para vidrio (por ejemplo, pueden usarse composiciones colorantes de vidrio comúnmente conocidas por el término fritas).

En una realización particularmente preferida de la invención, el vidrio obtenido con la composición colorante de la invención tiene un porcentaje de reflectancia de luz muy bajo, de manera que el vidrio se define prácticamente como negro.

En el contexto de la presente invención, el porcentaje de reflectancia de luz (L) significa una propiedad de vidrio que indica la cantidad de luz reflejada o absorbida por el vidrio y esta varía entre un valor de L=0, correspondiente al vidrio negro, y L=100, correspondiente al vidrio que refleja completamente la luz visible (blanca).

EJEMPLO

Proceso de granulación

Se preparó una composición que contenía MnO_2 al 43 %, Cr_2O_3 al 6 %, Co_3O_4 al 1 %, silicato de sodio 1:3 ($Na_2O \cdot 3SiO_2$) al 46 % y silicato de sodio 1:2 ($Na_2O \cdot 2SiO_2$) al 4 %.

Los ingredientes se mezclaron en un mezclador de paletas/humidificador durante un tiempo de 5-10 minutos.

La mezcla así obtenida se compactó en supositorios con la ayuda de una prensa rotativa.

La composición reducida en supositorios se sometió a la etapa de aplastamiento en un molino de martillos.

Los gránulos se sometieron a una etapa de humidificación durante 5 minutos a una humedad del 20 % p/p.

Los gránulos se secaron durante 10 minutos a 200-250 °C y finalmente se sometieron a una etapa de tamizado.

Los gránulos así obtenidos se añadieron en una concentración al 3 % a la mezcla de vidrio fundido transparente durante el proceso de coloración de vidrio.

Proceso de coloración de vidrio

La mezcla de vidrio se fundió en un horno de fundición a una temperatura de aproximadamente 1200 °C. Posteriormente, se dejó verter en un canal.

El canal soporta quemadores que tienen el fin de mantener la temperatura alrededor de 1250 °C y así mantener la mezcla de vidrio en estado fundido.

Además, en el canal están presentes los mezcladores, es decir, las paletas que tienen el fin de mezclar la mezcla de vidrio fundido.

En el canal de fundición están presentes 4 filas de paletas fijadas a una distancia de 15 minutos entre sí.

El sistema está igualmente provisto de una cortadora, con pesaje gravimétrico o volumétrico. Las cortadoras dispensan los gránulos que caen en la mezcla de vidrio fundido para la coloración.

Las paletas tienen el fin de mezclar homogéneamente la mezcla de vidrio fundido con el colorante.

Después de la etapa de mezclado, se lleva a cabo la etapa de formación, acompañada de una abrupta reducción de la temperatura y, por lo tanto, de un rápido enfriamiento del vidrio.

Las fuertes tensiones mecánicas que se forman en el vidrio debido a la rápida caída de temperatura se eliminaron llevando a cabo lo que se define como una etapa de recocido.

El recocido se llevó a cabo a una temperatura de 600-700 °C. Finalmente, el vidrio de color obtenido se dejó enfriar lentamente a temperatura ambiente.

El vidrio de color obtenido con la composición de la presente invención como se ha descrito anteriormente se comparó con el vidrio obtenido con la composición usada actualmente para obtener la misma tonalidad de color.

El vidrio oscuro comercial se hace con una composición que contiene el 1 % de óxido de níquel.

Los resultados obtenidos muestran que la composición de la presente invención permite obtener un color de vidrio que es igual o incluso más oscuro que el obtenido con la composición actualmente presente en el mercado y que contiene óxido de níquel.

5 Análisis del vidrio

Una muestra de vidrio se produjo con la adición de la composición según la presente invención al 1 % en una mezcla de vidrio fundido según el procedimiento descrito anteriormente.

10 El vidrio se analizó usando un colorímetro de laboratorio Minolta CM2500D, que hace lecturas en reflexión y se midió el color real de la muestra de vidrio.

Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ilu mina	L	a	B
-------------	---	---	---

	40,51	8,29	-7,10
--	-------	------	-------

L = porcentaje de reflectancia de la luz

a = coordenadas de color (un valor positivo indica el % de rojo y uno negativo el % de verde)

b = coordenadas de color (un valor positivo indica el % de amarillo y uno negativo el % de azul)

A 8,29 = rojo; B -7,10 = azul.

REIVINDICACIONES

1. Una composición colorante para vidrio, libre de óxido de níquel, que comprende:
 - 5 • del 35-50 % en peso de MnO₂;
 - del 4-10 % en peso de Cr₂O₃.
 - del 0,5-1,5 % en peso de Co₃O₄; y
 - del 40-60 % de un medio vítreo de sílice y/o al menos un silicato.
- 10 2. La composición según la reivindicación 1, que comprende:
 - del 40-45 % en peso de MnO₂;
 - del 5-8 % en peso de Cr₂O₃;
 - del 0,8-1,2 % en peso de Co₃O₄; y
 - 15 • del 45-55 % de un medio vítreo de sílice y/o al menos un silicato.
3. La composición según la reivindicación 1 o 2, en la que dicho silicato, es un silicato anhidro.
- 20 4. La composición según la reivindicación 3, en la que dicho al menos un silicato es un silicato de sodio, preferentemente seleccionado entre silicato de sodio 1:2 (Na₂O*2SiO₂), silicato de sodio 1:3 (Na₂O*3SiO₂) y/o mezclas de los mismos.
- 25 5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho medio vítreo comprende silicato de sodio 1:3 al 42-48 % en peso en relación al medio vítreo y/o silicato de sodio 1:2 al 2-8 % en peso en relación al medio vítreo.
- 30 6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el óxido de cromo está en forma de polvo, cristales o polvo de cristal, preferentemente con un tamaño de partícula que varía de 3 a 10 micras.
- 30 7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en forma de polvo, o en forma de microgránulos, comprimidos o gránulos.
- 35 8. Un proceso para la producción de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en forma de gránulos, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:
 - (i) proporcionar una composición para la coloración de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;
 - (ii) humedecer la composición colorante;
 - (iii) reducir la composición en gránulos;
 - (iv) humedecer los gránulos de colorante; y
 - 40 (v) secar los gránulos.
9. El proceso según la reivindicación 8, en el que la etapa de humidificación se lleva a cabo en una atmósfera que comprende del 15 al 35 % en peso de agua, preferentemente del 20 al 30 % en peso de agua.
- 45 10. Un gránulo de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por una densidad que varía de 1 a 5 g/cm³, preferentemente entre 2 y 3 g/cm³, un tamaño que varía entre 1 y 15 mm, preferentemente entre 2 y 10 mm y una humedad menor que el 5 % p/p, preferentemente menor que el 3 % p/p.
- 50 11. Un uso de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y/o del gránulo según la reivindicación 10 para la coloración de vidrio.
- 55 12. Un proceso para la producción de un vidrio de color que comprende las siguientes etapas:
 - (i) proporcionar una matriz de vidrio fundido;
 - (ii) añadir una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y/o un gránulo según la reivindicación 10; y
 - (iii) formar el vidrio.
- 60 13. Un proceso según la reivindicación 12, en el que dicha composición y/o gránulo se añade a una concentración que varía entre el 1 y 6 %, preferentemente entre el 3 y 6 % en peso, en relación a la matriz de vidrio fundido.