

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 231**

51 Int. Cl.:

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 4/00 (2006.01)

C03C 4/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.09.2011 PCT/US2011/050160**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2012 WO12031088**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2011 E 11758017 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2611748**

54 Título: **Vidrio de alta transmitancia**

30 Prioridad:

31.08.2011 US 201113222075
03.09.2010 US 379772 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.03.2018

73 Titular/es:

VITRO, S.A.B. DE C.V. (100.0%)
Av. Ricardo Margain Zozaya No. 400, Col. Valle del Campestre, San Pedro Garza Garcia
Nuevo León, México 66265 , MX

72 Inventor/es:

SHELESTAK, LARRY J.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 657 231 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 alta transmitancia

5 **Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere generalmente a un vidrio con alta transmitancia infrarroja y alta transmitancia lumínica y, más particularmente, a un vidrio flotado de alta transmitancia que tiene bajo contenido de manganeso y bajo contenido de hierro.

2. Consideraciones técnicas

15 Las celdas solares (celdas fotovoltaicas) y los espejos solares se usan en el campo de la generación de electricidad. Las celdas solares convierten la energía solar en energía eléctrica. Las celdas solares tienen normalmente una placa de cubierta de alta transmitancia, tal como una placa de cubierta de vidrio, a través de la cual la energía solar pasa para llegar al interior de la celda solar. Los espejos solares se usan para reflejar energía solar. Los espejos solares tienen normalmente un sustrato de vidrio protector. La energía solar pasa a través del sustrato hasta un recubrimiento reflectante, que refleja la energía solar de vuelta a través del sustrato de vidrio para dirigir la energía solar hasta un área designada.

25 El vidrio usado para las celdas solares y los espejos solares tiene preferentemente una alta transmisión en el espectro electromagnético por encima de 380 nanómetros ("nm"), por ejemplo, una transmisión por encima del 90 % en el intervalo visible e infrarrojo ("IR"). Estos artículos también tienen preferentemente una baja absorción, por ejemplo, por debajo del 2 %, en los intervalos visible e IR. El intervalo visible e IR particular del espectro electromagnético y la transmisión máxima varían dependiendo del material semiconductor de la celda fotovoltaica. Por ejemplo, y sin limitarse a la discusión, para una celda solar fotovoltaica de silicio, el intervalo de longitud de onda visible e IR preferido está en el intervalo de 380-1.200 nm y la transmitancia máxima es de aproximadamente 900 nm a 950 nm.

El vidrio de alta transmitancia usado, entre otros, para paneles de celdas solares se describe en el documento US 2003/0114291 A1.

35 Generalmente, en la fabricación de vidrio flotante, se funden materiales de lote de vidrio. El vidrio fundido se afina y homogeniza y el vidrio fundido homogenizado y afinado adopta la forma de una cinta de vidrio plana mediante la disminución de manera controlable de la temperatura del vidrio fundido a medida que flota en un baño de metal fundido. Los materiales de lote típicos incluyen arena, ceniza de sosa, caliza, dolomita y torta de sal. Aunque la ceniza de sosa y la torta de sal son naturalmente muy bajas en contenido de hierro, los materiales restantes, particularmente la arena, pueden tener concentraciones significativas de hierro, a menos que se traten químicamente para retirar el hierro.

45 Un problema con el hierro en el vidrio es que, como regla general, cuanto más alto es el contenido de hierro (particularmente, FeO), más baja es la transmitancia lumínica del vidrio. Para las aplicaciones que requieren una alta transmisión lumínica, se usa una arena especial que tiene un contenido de hierro naturalmente bajo o una arena que se ha tratado químicamente para retirar el hierro. Sin embargo, esto aumenta el coste del vidrio resultante. El vidrio que tiene un bajo contenido de hierro total expresado como Fe₂O₃, por ejemplo, menor que aproximadamente el 0,025 % en peso (de aquí en adelante en el presente documento también denominado "por ciento en peso"), se denomina convencionalmente vidrio de bajo contenido de hierro. El hierro no se añade al material de lote intencionadamente, pero está presente como impureza en los ingredientes del material de lote.

55 A pesar de que el contenido de hierro sea bajo en los vidrios de bajo contenido de hierro, para las celdas solares, es deseable reducir el porcentaje en peso de hierro ferroso (Fe⁺²) en el vidrio tanto como sea posible para maximizar la transmisión y minimizar la absorción del vidrio en el intervalo visible e IR del espectro electromagnético. El hierro en el estado férrico (Fe⁺³) es un colorante menos potente que el hierro en el estado ferroso y desplaza el espectro de transmitancia del vidrio hacia el efecto de color amarillo y lo aleja del efecto de color verde-azul habitual del hierro ferroso en el vidrio. Dicho de otra manera, el aumento del hierro en el estado férrico al tiempo que se disminuye el hierro en el estado ferroso aumenta la transmisión y disminuye la absorción del vidrio en el intervalo visible e IR.

60 Una técnica para reducir el porcentaje en peso del hierro ferroso en el vidrio es incluir un agente de oxidación en los materiales de lote de vidrio. En el pasado, los agentes de oxidación, tales como NaNO₃, CeO₂, Sb₂O₃ y As₂O₃, se han añadido a la composición de vidrio para reducir la cantidad de FeO. Sin embargo, estos propios agentes de oxidación anteriores tienen desventajas que incluyen problemas de procesamiento, ambientales y de seguridad. Por ejemplo, el NaNO₃ plantea el problema de las emisiones de NO_x y el As₂O₃ es venenoso. El Sb₂O₃ y el As₂O₃ son incompatibles con el proceso de vidrio flotado debido a las reacciones en el baño de estaño que causan rayas de color gris en el vidrio. Se ha encontrado que el vidrio que tiene CeO₂ "solariza" cuando se expone a luz solar durante

períodos de tiempo prolongados. Por los términos "solarizar" y "solarización" se entiende que la exposición de un vidrio de bajo contenido de hierro que tiene óxido de cerio a luz solar hace que el vidrio cambie de un color amarillento a un color azulado debido a la fotooxidación de Ce^{+3} a Ce^{+4} y la fotorreducción de Fe^{+3} a Fe^{+2} . El Fe^{+2} de color azul absorbe más luz que el Fe^{+3} de color amarillo, lo que disminuye la transmitancia del vidrio y reduce la potencia eléctrica de la celda solar.

Tal como puede apreciarse a continuación, sería ventajoso proporcionar un vidrio de bajo contenido de hierro compatible con el sistema de vidrio flotado que tenga niveles bajos de hierro en el estado ferroso (Fe^{+2}) y no tenga el problema de solarización asociado al vidrio anterior.

Sumario de la invención

Un vidrio de alta transmitancia comprende: SiO_2 en el intervalo del 65 al 75 por ciento en peso; Na_2O en el intervalo del 10 al 20 por ciento en peso; CaO en el intervalo del 5 al 15 por ciento en peso; MgO en el intervalo del 0 al 5 por ciento en peso; Al_2O_3 en el intervalo del 0 al 5 por ciento en peso; K_2O en el intervalo del 0 al 5 por ciento en peso; MnO_2 en el intervalo del 0,15 al 0,6 por ciento en peso; FeO en el intervalo del 0,0010 al 0,0030 por ciento en peso; CeO_2 en una cantidad menor que el 0,010 por ciento en peso y Fe_2O_3 (hierro total) en el intervalo del 0,001 al 0,03 por ciento en peso. El vidrio tiene una relación redox en el intervalo de 0,1 a 0,4.

Otro vidrio de alta transmitancia comprende: SiO_2 en el intervalo del 71 al 75 por ciento en peso; Na_2O en el intervalo del 13 al 14 por ciento en peso; CaO en el intervalo del 10 al 11 por ciento en peso; MgO en el intervalo del 2 al 3 por ciento en peso; Al_2O_3 en el intervalo del 0,02 al 0,05 por ciento en peso; K_2O en el intervalo del 0,01 al 0,02 por ciento en peso; MnO_2 en el intervalo del 0,18 al 0,25 por ciento en peso; FeO en el intervalo del 0,0015 al 0,0018 por ciento en peso; CeO_2 en una cantidad menor que el 0,010 por ciento en peso y Fe_2O_3 (hierro total) en el intervalo del 0,007 al 0,008 por ciento en peso. El vidrio tiene una relación redox en el intervalo de 0,15 a 0,25.

Un método para preparar vidrio en un proceso de vidrio flotado comprende añadir materiales de lote de vidrio a un horno de fundición de vidrio, comprendiendo los materiales de lote de vidrio configurados para proporcionar vidrio SiO_2 en el intervalo del 65 al 75 por ciento en peso; Na_2O en el intervalo del 10 al 20 por ciento en peso; CaO en el intervalo del 5 al 15 por ciento en peso; MgO en el intervalo del 0 al 5 por ciento en peso; Al_2O_3 en el intervalo del 0 al 5 por ciento en peso; K_2O en el intervalo del 0 al 5 por ciento en peso; MnO_2 en el intervalo del 0,15 al 0,6 por ciento en peso; FeO en el intervalo del 0,0010 al 0,0030 por ciento en peso; Fe_2O_3 (hierro total) en el intervalo del 0,001 al 0,03 por ciento en peso; CeO_2 en una cantidad menor que el 0,010 por ciento en peso y una relación redox en el intervalo de 0,1 a 0,4. Los materiales de lote de vidrio se calientan para formar una masa fundida de vidrio. La masa fundida de vidrio se transfiere a un baño de metal fundido para formar una cinta de vidrio.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico de la longitud de onda (nm) con respecto al porcentaje de transmitancia para el vidrio discutido en el Ejemplo 2;
 la Figura 2 es un gráfico de la relación redox con respecto a T_{sol} para las Muestras 2, 5 y 8 del Ejemplo 2;
 la Figura 3 es un gráfico del porcentaje en peso de óxido de manganeso con respecto a la relación redox para el vidrio del Ejemplo 2; y
 la Figura 4 es un gráfico del porcentaje en peso de óxido de manganeso con respecto a T_{sol} para el vidrio del Ejemplo 2.

Descripción detallada de la invención

Tal como se usa en el presente documento, los términos espacial o direccional, tales como "interno", "externo", "izquierda", "derecha", "arriba", "abajo", "horizontal", "vertical" y similares, se refieren a la invención tal como se muestra en las figuras de los dibujos. Sin embargo, debe entenderse que la invención puede suponer diversas orientaciones alternativas. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de las técnicas de redondeo habituales. Antes de discutir las varias realizaciones no limitantes de la invención, debe entenderse que la invención no está limitada en su aplicación a los detalles de las realizaciones no limitantes particulares que se muestran y discuten en el presente documento, ya que la invención es capaz de tener otras realizaciones. Además, a menos que se indique lo contrario, en la siguiente discusión, los números similares se refieren a elementos similares. Cualquier referencia a las cantidades de la composición, tal como "por ciento en peso" o "% en peso", "partes por millón" y "ppm" se basa en el peso total de la composición de vidrio final o el peso total de los ingredientes mezclados, por ejemplo, pero no se limita a los materiales de lote de vidrio, cualquiera que sea el caso. El contenido de "hierro total" de las composiciones de vidrio divulgadas en el presente documento se expresa en términos de Fe_2O_3 de acuerdo con la práctica analítica convencional, independientemente de la forma realmente presente. Del mismo modo, la cantidad de hierro en el estado ferroso (Fe^{+2}) se indica como FeO , a pesar de que pueda estar realmente presente en el vidrio como FeO . La proporción del hierro total en el estado ferroso se usa como una medida del estado redox del vidrio y se expresa como la relación $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, que es el porcentaje en peso de hierro en el estado ferroso (expresado como FeO).

dividido por el porcentaje en peso de hierro total (expresado como Fe_2O_3). El intervalo visible del espectro electromagnético es 380-780 nanómetros (de aquí en adelante en el presente documento también denominado "nm") y el intervalo infrarrojo (de aquí en adelante en el presente documento también denominado "IR") del espectro electromagnético es mayor que 780 nm y normalmente se considera que está en el intervalo de 780-10.000 nm.

5 La presente invención proporciona un vidrio de sosa-cal-sílice que es alto en luz visible y transmitancia de energía infrarroja medida en una dirección normal (es decir, perpendicular) a una superficie principal de la lámina de vidrio, y el vidrio de la invención es particularmente ideal para, pero sin limitación, su uso como placas de cubierta para celdas solares de generación eléctrica y sustratos de vidrio para espejos solares. Por la expresión "transmitancia de luz visible alta" se entiende la transmitancia de luz visible medida igual a o mayor que el 85 %, tal como igual a o mayor que el 87 %, tal como igual a o mayor que el 90 %, con un espesor de vidrio de 4 mm. Tal como aprecian aquellos expertos en la materia, un vidrio que tiene una transmitancia de luz visible del 90 % con un espesor de 4 mm, tiene una transmisión de luz visible mayor que el 90 % con un espesor menor que 4 mm y tiene una transmisión de luz visible menor que el 90 % con un espesor mayor que 4 mm. Por "transmitancia de energía infrarroja alta" se entiende la transmitancia de energía infrarroja medida igual a o mayor que el 85 %, tal como igual a o mayor que el 87 %, tal como igual a o mayor que el 90 %, tal como igual a o mayor que el 91 %, con 4 mm. Tal como aprecian aquellos expertos en la materia, un vidrio que tiene una transmitancia de energía infrarroja del 91 % con un espesor de 4 mm, tiene una transmisión de energía infrarroja mayor que el 91 % con un espesor menor que 4 mm y tiene una transmisión de luz visible infrarroja menor que el 91 % con un espesor mayor que 4 mm para los vidrios que tienen un espesor menor que 4 mm.

El vidrio de la invención puede prepararse usando un sistema de vidrio flotado refinador sin vacío o usando un sistema de vidrio flotado refinador al vacío. El sistema puede utilizar un horno de aire-combustible convencional o un horno de oxígeno-combustible convencional. En un proceso de vidrio flotado, los materiales de lote de vidrio se introducen a través de una abertura de entrada en un horno. Los quemadores funden los materiales de lote y calientan el vidrio fundido. Los quemadores pueden usar una mezcla de aire y gas de combustible (horno de aire-combustible) o una mezcla de oxígeno y gas de combustible (horno de oxígeno-combustible) para generar las llamas para calentar los materiales de lote y el vidrio fundido. El vidrio fundido se distribuye de cualquier manera habitual sobre un conjunto de metal fundido contenido en una cámara de formación de vidrio. A medida que el vidrio fundido distribuido se mueve a través de la cámara de formación de vidrio en el conjunto de metal fundido, el vidrio fundido adopta su forma y se enfría. Una cinta de vidrio con forma dimensionalmente estable se mueve desde la cámara de formación de vidrio hasta un túnel de recocido. Los aparatos de preparación de vidrio flotado del tipo descrito anteriormente son bien conocidos en la técnica y no se considera necesaria ninguna otra discusión.

35 Aunque la invención se refiere a vidrios de sosa-cal-sílice de bajo contenido de hierro, por ejemplo, los vidrios de sosa-cal-sílice que tienen igual a o menos del 0,025 % en peso (250 ppm), tal como igual a o menos del 0,01 % en peso (100 ppm) del hierro total expresado como Fe_2O_3 , la invención no se limita a los mismos, y la invención puede ponerse en práctica para reducir el porcentaje en peso del hierro ferroso en los vidrios de alto contenido de hierro, por ejemplo, los vidrios de sosa-cal-sílice que tienen más del 0,01 % en peso (100 ppm) del hierro total expresado como Fe_2O_3 . Además, la invención no se limita a las placas de cubierta de vidrio para celdas solares y a los sustratos de vidrio para espejos solares, y puede usarse como placa de cubierta de vidrio o sustrato de vidrio para cualquier tipo de celda solar o recolector solar; como ventanas residenciales y comerciales; como ventanas para cualquier tipo de vehículo, por ejemplo, vehículo de tierra, aire, espacio, por encima del agua y por debajo del agua; y como tableros de mesas de muebles, solo por nombrar algunos ejemplos.

45 La presente invención proporciona un vidrio de alta transmitancia que es menos susceptible a la solarización que las composiciones de vidrio que contienen cerio anteriores y es compatible con un proceso de vidrio flotado convencional. El vidrio de la presente invención tiene una composición que incorpora los siguientes componentes principales. Por el término "componentes principales" se entiende los materiales intencionadamente añadidos para proporcionar al vidrio una composición deseada. Aunque la invención puede ponerse en práctica con cualquier tipo de vidrio convencional, los principios generales de la invención se describirán con respecto a una composición de vidrio de sosa-cal-sílice. Un vidrio de sosa-cal-sílice ilustrativo que incorpora las características de la invención se caracteriza como sigue (todos los valores son en porcentaje en peso, a menos que se especifique lo contrario):

55

Tabla 1

SiO_2	65 al 75
Na_2O	10 al 20
CaO	5 al 15
MgO	0 al 5
Al_2O_3	0 al 5
K_2O	0 al 5
MnO_2	0,15 al 0,6
FeO	10 a 30 ppm
Fe_2O_3 (hierro total)	0,001 al 0,03
CeO_2	menos del 0,010

En la práctica de la invención, los ingredientes de lote de vidrio seleccionados para la preparación de vidrios de bajo contenido de hierro no tienen ninguna adición intencionada de hierro, y cualquier hierro presente en los materiales de lote está presente como material residual. El contenido de hierro denominado generalmente como cantidades residuales de hierro son cantidades de hierro menores que el 0,020 % en peso. Para los fines de la presente invención, se seleccionan materiales de lote que tengan un contenido de hierro para proporcionar al vidrio un hierro total expresado como Fe_2O_3 menor que el 0,025 % en peso (250 ppm). Con el fin de reducir la cantidad de hierro, pueden seleccionarse uno o más materiales de lote de hierro. Por ejemplo, la selección de lote puede incluir una arena de bajo contenido de hierro, que puede tener un contenido de hierro de aproximadamente el 0,008 % en peso de hierro (80 ppm) analizado como Fe_2O_3 . La caliza y la dolomita, los materiales de lote de vidrio convencionales, pueden evitarse debido a su contaminación de hierro típica. En su lugar, puede usarse una fuente más pura de calcio, tal como aragonita, que es una forma de mineral de carbonato de calcio con solo aproximadamente el 0,020 % en peso (200 ppm) de Fe_2O_3 . Puede usarse una dolomita de bajo contenido de hierro, que tenga un contenido de hierro (Fe_2O_3) menor que aproximadamente el 0,020 % en peso (200 ppm). Puede usarse hidrato de aluminio, con aproximadamente el 0,008 % en peso (80 ppm) de Fe_2O_3 .

Tal como se ha discutido anteriormente, en la práctica de la invención, el cerio no se añade intencionadamente a los materiales de lote. Si está presente, el cerio está presente como material residual en una cantidad menor del 0,010 % en peso (100 ppm). Debería apreciarse que las composiciones de vidrio divulgadas en el presente documento pueden incluir cantidades pequeñas de otros materiales, por ejemplo, adyuvantes de fundición y de refinado, materiales residuales, materiales de traza, impurezas y materiales similares no añadidos intencionadamente para cambiar o influir en el color del vidrio. Debería apreciarse adicionalmente que pueden añadirse cantidades pequeñas de componentes adicionales en el vidrio para proporcionar las características de color deseadas y/o mejorar el rendimiento solar del vidrio. Por ejemplo, otros materiales residuales o impurezas que tienen un % en peso menor que el 0,01 % en peso que pueden estar presentes pueden incluir ZrO_2 , CoO , Se , NiO , Cl , P_2O_5 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Li_2O y TiO_2 .

Con respecto a los materiales de lote, el SiO_2 es el componente principal para el vidrio. El Na_2O y el K_2O repercuten en las características de fundición del vidrio. El MgO y el CaO repercuten en la durabilidad del vidrio y afectan a la temperatura de divitrificación y a la viscosidad del vidrio durante el moldeo. El Al_2O_3 también influye en la durabilidad del vidrio. De acuerdo con la invención, se proporciona MnO_2 como agente de oxidación para oxidar FeO a Fe_2O_3 . Con menos FeO presente, se aumenta la transmitancia del vidrio.

En una realización no limitante particularmente ventajosa, la composición de vidrio incluye:

SiO_2 en el intervalo del 70 al 75 por ciento en peso, tal como del 71 al 75 por ciento en peso, tal como del 72 al 74 por ciento en peso;
 Na_2O en el intervalo del 10 al 15 por ciento en peso, tal como del 12 al 14 por ciento en peso, tal como del 13 al 14 por ciento en peso;
 CaO en el intervalo del 9 al 15 por ciento en peso, tal como del 10 al 12 por ciento en peso, tal como del 10 al 11 por ciento en peso;
 MgO en el intervalo del 1 al 5 por ciento en peso, tal como del 1 al 4 por ciento en peso, tal como del 2 al 3 por ciento en peso;
 Al_2O_3 en el intervalo del 0,001 al 0,1 por ciento en peso, tal como del 0,005 al 0,09 por ciento en peso, tal como del 0,02 al 0,05 por ciento en peso;
 K_2O en el intervalo del 0,001 al 0,1 por ciento en peso, tal como del 0,005 al 0,05 por ciento en peso, tal como del 0,01 al 0,03 por ciento en peso, tal como del 0,01 al 0,02 por ciento en peso;
 MnO_2 menor que o igual al 0,6 por ciento en peso, tal como menor que o igual al 0,4 por ciento en peso, tal como menor que o igual al 0,3 por ciento en peso, tal como menor que o igual al 0,25 por ciento en peso, tal como menor que o igual al 0,23 por ciento en peso, tal como menor que o igual al 0,21 por ciento en peso, tal como menor que o igual al 0,2 por ciento en peso, tal como menor que o igual al 0,19 por ciento en peso, tal como menor que o igual al 0,17 por ciento en peso. Por ejemplo, el MnO_2 puede estar en el intervalo del 0,15 al 0,6 por ciento en peso, tal como del 0,15 al 0,3 por ciento en peso, tal como del 0,15 al 0,25 por ciento en peso, tal como del 0,17 al 0,25 por ciento en peso, tal como del 0,18 al 0,25 por ciento en peso, tal como del 0,2 al 0,25 por ciento en peso;
 FeO en el intervalo de 10 a 30 ppm, tal como de 10 a 20 ppm, tal como de 15 a 18 ppm; y
 Fe_2O_3 (hierro total) menor que o igual al 0,025 por ciento en peso, tal como menor que o igual al 0,02 por ciento en peso, tal como menor que o igual al 0,015 por ciento en peso, tal como menor que o igual al 0,01 por ciento en peso, tal como menor que o igual al 0,008 por ciento en peso, tal como menor que el 0,007 por ciento en peso. Por ejemplo, el hierro total puede estar en el intervalo del 0,003 al 0,03 por ciento en peso, tal como del 0,005 al 0,015 por ciento en peso, tal como del 0,005 al 0,0125 por ciento en peso, tal como del 0,005 al 0,01 por ciento en peso, tal como del 0,005 al 0,008 por ciento en peso, tal como del 0,007 al 0,008 por ciento en peso.

El vidrio tiene una relación redox mayor que o igual a 0,1, tal como mayor que o igual a 0,15, tal como mayor que o igual a 0,19, tal como mayor que o igual a 0,2, tal como mayor que o igual a 0,22, tal como mayor que o igual a 0,25, tal como mayor que o igual a 0,3. Por ejemplo, la relación redox puede estar en el intervalo de 0,1 a 0,4, tal como de 0,1 a 0,3, tal como de 0,15 a 0,3, tal como de 0,2 a 0,3, tal como de 0,2 a 0,25.

El vidrio de la invención es particularmente útil para un sustrato de vidrio o una placa de cubierta de vidrio para una celda solar de silicio fotovoltaica. Las celdas de silicio tienen normalmente una conversión eléctrica máxima (sensibilidad radiante) con aproximadamente 950 nm. Esta longitud de onda está cerca de donde se absorbe Fe^{+2} . Por lo tanto, la reducción de la cantidad de Fe^{+2} aumenta la transmisión de vidrio. Generalmente, se ha creído que la adición de MnO_2 a una composición de vidrio de bajo contenido de hierro reduciría la transmisión lumínica del vidrio y sería adversa al uso del vidrio para celdas solares. Sin embargo, se ha encontrado sorprendentemente que si el Mn^{+3} se reduce a Mn^{+2} mediante oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} , esto no repercute adversamente al rendimiento de la celda solar porque el pico de absorción de Mn^{+2} es aproximadamente de 410 nm a 420 nm (véase la Figura 1), que está cerca del límite inferior de la longitud de onda para la curva de respuesta solar del silicio policristalino. El Mn en la composición de vidrio interactúa con el Fe a través de intercambio de electrones. Por lo tanto, la transmitancia lumínica más alta en longitudes de onda más largas en las que es mayor la respuesta solar del silicio compensa la disminución que puede resultar de la transmitancia lumínica más baja debido a la absorción de Mn^{+2} . Esto da como resultado una mayor generación de electricidad mediante el módulo de celda solar. En este sistema, Mn^{+3} (color morado) interactúa con Fe^{+2} (color azul) para producir Mn^{+2} (color amarillo) y Fe^{+3} (color amarillo). El mantenimiento de una relación redox en el intervalo de 0,1 a 0,4, tal como mayor que 0,2, promueve Mn^{+2} y evita Mn^{+3} .

El vidrio de la presente invención puede prepararse de cualquier espesor, por ejemplo, de 1 mm a 20 mm, tal como aproximadamente de 1 mm a 10 mm, tal como de 2 mm a 6 mm, tal como de 3 mm a 5 mm, tal como de 4 mm.

Una composición de vidrio ilustrativa de la invención se describe en los siguientes Ejemplos; sin embargo, la invención no está limitada a estos Ejemplos específicos.

Ejemplos

25 Ejemplo 1

Se preparó una lámina de vidrio que tiene la siguiente composición usando un proceso de vidrio flotado convencional. Los siguientes valores están en porcentaje en peso.

30

<u>Tabla 2</u>	
SiO ₂	72,43
Na ₂ O	13,61
CaO	10,6
MgO	2,84
Al ₂ O ₃	0,04
K ₂ O	0,014
MnO ₂	0,1899
FeO	0,0017
Fe ₂ O ₃ (hierro total)	0,0075

El vidrio tuvo una relación redox de 0,227.

35 Un trozo del vidrio que tenía un espesor de 3,2 mm se sometió a ensayo y tuvo las siguientes propiedades:

<u>Tabla 3</u>	
% de Tuv	87,31
% de Tvis	91,32
% de Tir	91,11
% de Tsol	91,04
% de Tpv C-Si	91,23

Tuv - ISO 9050, 2003, masa de aire 1,5 global, 300 a 380 nm

Tvis - Illuminant D65, 2 °, 380 a 780 nm

Tir - ISO 9050, 2003, masa de aire 1,5 global, 780 a 2.500 nm

Tsol - ISO 9050, 2003, masa de aire 1,5 global, 300 a 2.500 nm

Tpv C-Si - ISO 9050, 2003, masa de aire 1,5 global, respuesta de celda de C-Si SolarWorld (300 a 1.200 nm).

Ejemplo 2

40 Se prepararon varios vidrios de la invención usando un proceso de vidrio flotado comercial. Se variaron los valores del óxido de manganeso y del hierro. Se analizaron varias muestras de cada ciclo de producción y los resultados se muestran en la Tabla 4 a continuación. En la Tabla 4, los valores de Tsol son para un espesor de 4 mm y los valores de hierro y óxido de manganeso totales están en porcentaje en peso.

Tabla 4

N.º de ciclo	N.º de muestra	T _{sol}	Redox	Hierro total	MnO ₂
1	1	90,95	0,206	0,0073	0,189
1	2	90,97	0,227	0,0075	0,190
1	3	90,94	0,223	0,0073	0,195
2	4	90,90	0,238	0,0080	0,238
2	5	90,94	0,218	0,0078	0,243
2	6	90,88	0,218	0,0078	0,255
3	7	90,90	0,183	0,0071	0,262
3	8	90,91	0,171	0,0076	0,262
3	9	90,85	0,216	0,0074	0,263

La Figura 1 es un gráfico del porcentaje de transmitancia con respecto a la longitud de onda (nm) para la Muestra 2 (Ciclo 1), Muestra 5 (Ciclo 2) y Muestra 8 (Ciclo 3).

5 La Figura 2 muestra la relación redox con respecto al T_{sol} (4 mm) para los Ciclos de la Tabla 4. A medida que la relación redox disminuye hasta aproximadamente 0,25, el valor de T_{sol} empieza a estabilizarse. A medida que la relación redox logra y llega a ser menor que aproximadamente 0,2, los valores de T_{sol} se estabilizan o empiezan a descender. Se cree que esto es debido a la formación de Mn⁺³ en los niveles de redox más bajos.

10 La Figura 3 muestra el porcentaje en peso del óxido de manganeso con respecto a la relación redox para los Ciclos de la Tabla 4. A medida que aumenta el óxido de manganeso, la relación redox generalmente llega a ser más baja.

15 La Figura 4 muestra el porcentaje en peso del óxido de manganeso con respecto al T_{sol} sobre el intervalo de 300 nm a 2.500 nm para los Ciclos de la Tabla 4. A medida que el óxido de manganeso se aproxima al 0,2 por ciento en peso, el T_{sol} empieza a estabilizarse. En el intervalo del 0,2 al 0,25 por ciento en peso de óxido de manganeso, el valor de T_{sol} se equilibra sustancialmente. Por encima del 0,25 por ciento en peso de óxido de manganeso, el valor de T_{sol} empieza a descender. También parece que el efecto del óxido de manganeso sobre T_{sol} es mínimo hasta que el óxido de manganeso logra aproximadamente el 0,05 por ciento en peso.

20 Un experto habitual en la materia apreciará fácilmente que se pueden realizar modificaciones en la invención sin apartarse de los conceptos divulgados en la descripción anterior. Por consiguiente, las realizaciones particulares descritas con detalle en el presente documento son solamente ilustrativas y no limitan el alcance de la invención, que se ha de proporcionar con toda la amplitud de las reivindicaciones adjuntas.

25

REIVINDICACIONES

1. Un vidrio de alta transmitancia, que comprende:

SiO ₂	65 al 75 por ciento en peso;
Na ₂ O	10 al 20 por ciento en peso;
CaO	5 al 15 por ciento en peso;
MgO	0 al 5 por ciento en peso;
Al ₂ O ₃	0 al 5 por ciento en peso;
K ₂ O	0 al 5 por ciento en peso;
MnO ₂	0,15 al 0,6 por ciento en peso;
FeO	0,0010 al 0,0030 por ciento en peso;
Fe ₂ O ₃ (hierro total)	0,001 al 0,03 por ciento en peso;
CeO ₂	menos del 0,010 por ciento en peso;

5

en donde el vidrio tiene una relación redox en el intervalo de 0,1 a 0,4.

2. El vidrio de la reivindicación 1, en el que el MnO₂ está en el intervalo del 0,15 al 0,4 por ciento en peso.

10 3. El vidrio de la reivindicación 2, en el que el MnO₂ está en el intervalo del 0,15 al 0,3 por ciento en peso.

4. El vidrio de la reivindicación 2, en el que el MnO₂ está en el intervalo del 0,15 al 0,25 por ciento en peso.

15 5. El vidrio de la reivindicación 1, en el que el MnO₂ está en el intervalo del 0,2 al 0,25 por ciento en peso.

6. El vidrio de la reivindicación 1, en el que el vidrio tiene una relación redox en el intervalo de 0,1 a 0,3.

7. El vidrio de la reivindicación 1, en el que el vidrio tiene una relación redox en el intervalo de 0,2 a 0,3.

20 8. El vidrio de la reivindicación 1, en el que el vidrio tiene una relación redox en el intervalo de 0,2 a 0,25.

9. El vidrio de la reivindicación 1, en el que el hierro total es menor del 0,02 por ciento en peso.

25 10. El vidrio de alta transmitancia de la reivindicación 1, que comprende:

SiO ₂	71 al 75 por ciento en peso;
Na ₂ O	13 al 14 por ciento en peso;
CaO	10 al 11 por ciento en peso;
MgO	2 al 3 por ciento en peso;
Al ₂ O ₃	0,02 al 0,05 por ciento en peso;
K ₂ O	0,01 al 0,02 por ciento en peso;
MnO ₂	0,18 al 0,25 por ciento en peso;
FeO	15 a 18 ppm;
Fe ₂ O ₃ (hierro total)	0,007 al 0,008 por ciento en peso;

en donde el vidrio tiene una relación redox en el intervalo de 0,15 a 0,25.

30 11. Un método para preparar vidrio en un proceso de vidrio flotado, que comprende las etapas de:

añadir materiales de lote de vidrio a un horno de fundición de vidrio, estando los materiales de lote de vidrio configurados para producir vidrio SiO₂ en el intervalo del 65 al 75 por ciento en peso; Na₂O en el intervalo del 10 al 20 por ciento en peso; CaO en el intervalo del 5 al 15 por ciento en peso; MgO en el intervalo del 0 al 5 por ciento en peso; Al₂O₃ en el intervalo del 0 al 5 por ciento en peso; K₂O en el intervalo del 0 al 5 por ciento en peso; MnO₂ en el intervalo del 0,15 al 0,6 por ciento en peso; FeO en el intervalo del 0,0010 al 0,0030 por ciento en peso; Fe₂O₃ (hierro total) en el intervalo del 0,001 al 0,03 por ciento en peso; CeO₂ en una cantidad menor del 0,010 por ciento en peso; y una relación redox en el intervalo de 0,1 a 0,4; calentar los materiales de lote de vidrio para formar una masa fundida de vidrio; transferir la masa fundida de vidrio a un baño de metal fundido para formar una cinta de vidrio; y enfriar la cinta de vidrio.

35

40

12. El método de la reivindicación 11, en el que el horno de fundición de vidrio es un horno de aire-combustible.
13. El método de la reivindicación 11, en el que el horno de fundición de vidrio es un horno de oxígeno-combustible.

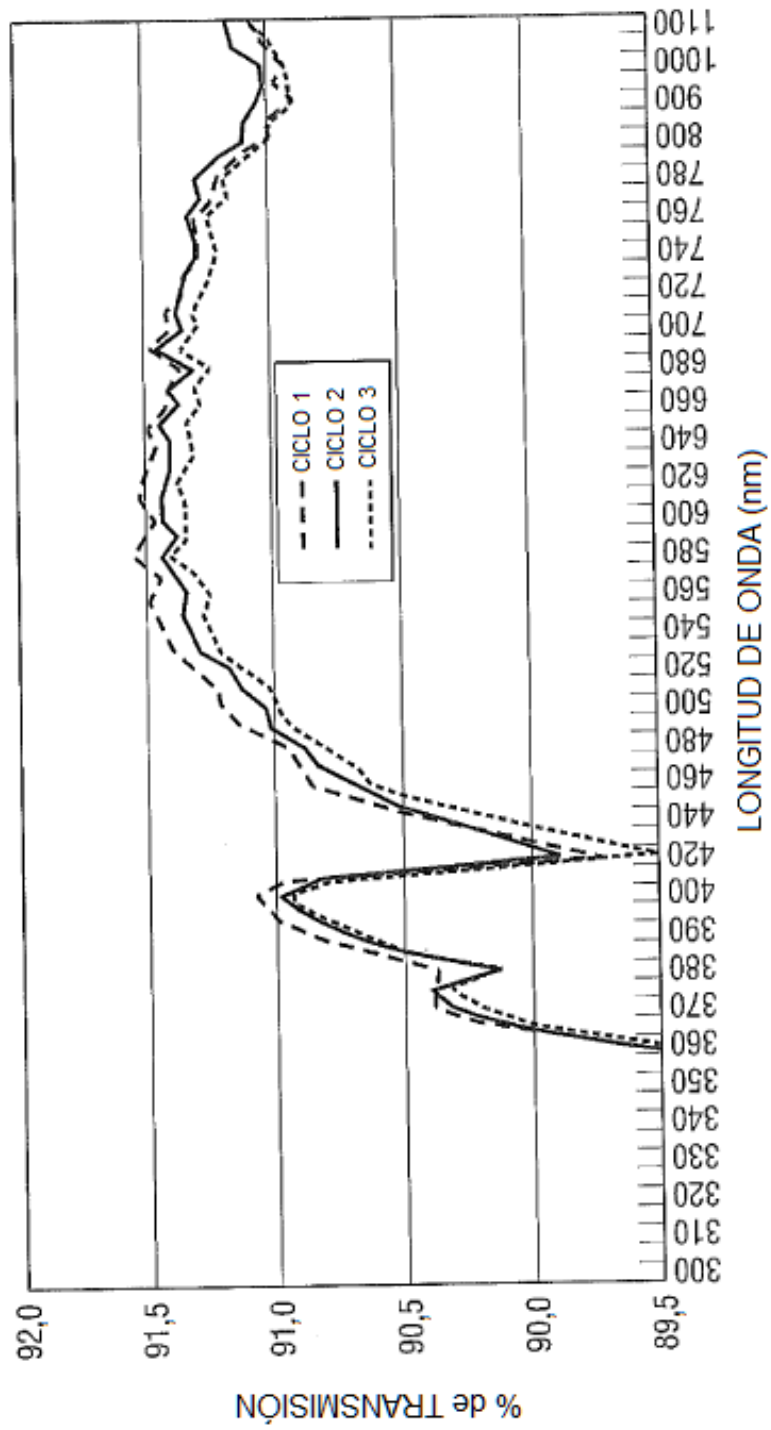


FIG. 1

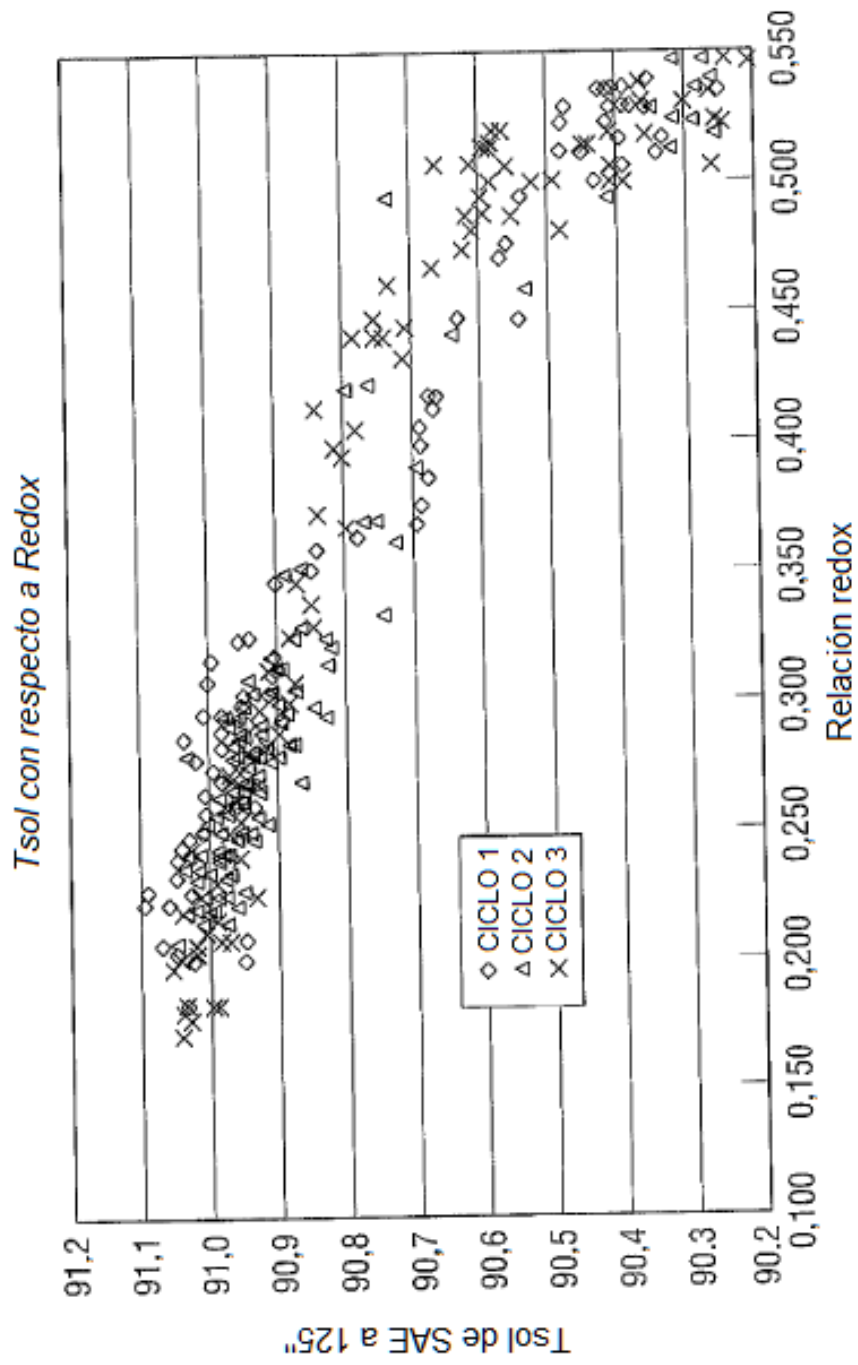


FIG. 2

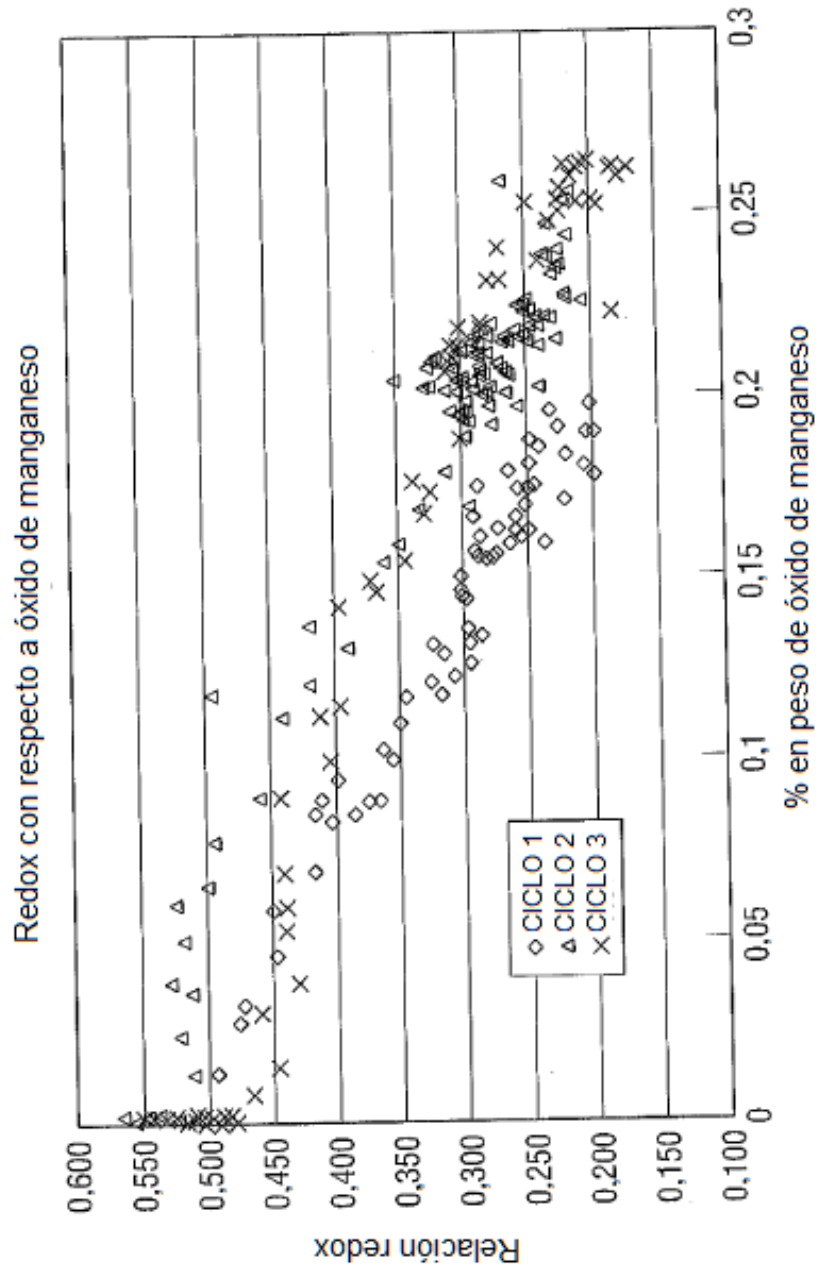


FIG. 3

