

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 312**

51 Int. Cl.:

C03C 3/091 (2006.01)

C03C 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2010** **PCT/US2010/000804**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.10.2010** **WO10114588**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2010** **E 10723364 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018** **EP 2414298**

54 Título: **Vidrio de alta transmisión y bajo contenido de hierro con óxido de boro para mejorar la óptica, la durabilidad y la refinación**

30 Prioridad:

03.04.2009 US 385318

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2018

73 Titular/es:

GUARDIAN GLASS, LLC (50.0%)
2300 Harmon Road
Auburn Hills MI 48326, US y
PHOENICIA AMERICA-ISRAEL (FLAT GLASS)
LTD. (50.0%)

72 Inventor/es:

HULME, RICHARD;
FULTON, KEVIN R.;
MICHAELIS, ABRAHAM W.;
RESCH, MARIO;
BIRD, DAVID y
THOMSEN, SCOTT V.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 676 312 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 transmisión y bajo contenido de hierro con óxido de boro para mejorar la óptica, la durabilidad y la refinación

5 La presente invención se refiere a un vidrio de alta transmisión y bajo contenido de hierro (hierro total no superior a aproximadamente 0,04 %) que incluye óxido de boro. El óxido de boro tiene el efecto inesperado y sorprendente en vidrio de alta transmisión y bajo contenido de hierro de mejorar la transmisión solar total. Además, el óxido de boro también mejora la refinación, homogeneidad y calidad del vidrio (menor recuento de semillas) a través de su acción de flujo, y mejora los parámetros ópticos del vidrio verde y transparente a través del cambio en el índice de refracción y la tensión superficial. El óxido de boro se presta a una banda de absorción más amplia y más débil de dicho(s) elemento(s) de transición como el hierro, que mejora adicionalmente la transmitancia del vidrio transparente de bajo contenido de hierro en determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención. En determinadas realizaciones de ejemplo, la adición de óxido de boro en determinadas cantidades es ventajosa ya que mejora la durabilidad química del vidrio al disminuir el valor de USPX (o USPXLIII) del vidrio mediante la supresión de la sílice y los iones de sodio en la estructura de vidrio.

Antecedentes y resumen de las realizaciones de ejemplo de la invención

20 La presente invención se refiere a composiciones de vidrio que tienen una transmisión solar total mejorada y características mejoradas de refinación y/o fusión. En un procedimiento de línea de flotación convencional, los materiales de lote de vidrio se calientan en un horno o un fundidor para formar un vidrio fundido. El vidrio fundido se vierte en un baño de estaño fundido (baño de estaño), en el que se forma el vidrio fundido y se enfría continuamente para formar una cinta de vidrio flotado. La cinta de vidrio flotado se enfría y se corta para formar artículos de vidrio sólido, tales como láminas de vidrio plano. Para el vidrio flotado, el lote de vidrio a menudo incluye soda, cal y sílice para formar vidrio plano a base de cal sodada-sílice.

Existe una compensación entre la producción de vidrio y el costo de fabricación. En particular, es deseable aumentar la velocidad de producción de vidrio pero, al mismo tiempo, también es deseable reducir los costos de producción. 30 Determinados fabricantes de vidrio hacen funcionar sus hornos de vidrio a un rendimiento y temperaturas cada vez mayores para satisfacer la creciente demanda de vidrio. Sin embargo, a medida que se procesa más lote de vidrio, se requiere más combustible para fundir las mayores cantidades de lote de vidrio, aumentando así los costos de producción y disminuyendo la eficiencia térmica.

35 Determinada técnica anterior ha intentado resolver estos problemas. Por ejemplo, la Patente de los EE.UU. n.º 6.797.658 divulga la disminución de la cantidad de MgO en la composición del vidrio y el aumento de la cantidad de dos o más de CaO, R₂O (Na₂O y K₂O), Al₂O₃, y SiO₂ en la misma cantidad. La Patente '658 sostiene que la temperatura de fusión y/o formación del vidrio puede reducirse de dicha forma. Véase también la Patente de los EE.UU. n.º 6.878.652 (disminución de MgO y aumento de CaO en la misma cantidad), y 5.071.796. Sin embargo, 40 estas composiciones son problemáticas por numerosas razones y no proporcionan los mejores resultados.

Además, los vidrios de bajo contenido de hierro son conocidos en la técnica. Sin embargo, cuando se proporcionan vidrios de bajo contenido de hierro, existe la necesidad en la técnica de mejorar su transmisión, incluyendo tanto su transmisión visible como su transmisión solar total. La transmisión solar total se trata en el presente documento en el contexto de ISO 9050, AM 1.5. 45

El documento US 2007/207912 A1 se refiere a un procedimiento para fabricar vidrio a base de cal sodada-sílice. En determinadas realizaciones de ejemplo, se usa óxido de boro (p. ej., B₂O₃) en el vidrio para reducir el tiempo de refinación (o aumentar la velocidad de refinación) del mismo. El óxido de boro puede introducirse en el lote de vidrio o fundirse en forma de ácido bórico, tetraborato de sodio pentahidratado, tetraborato de sodio decahidratado, pentahidrato de sodio o en cualquier otra forma adecuada. En determinadas realizaciones de ejemplo, el vidrio a base de cal sodada-sílice resultante termina incluyendo de aproximadamente 0,1 a 3 %, más preferentemente de aproximadamente 0,1 a 2,5 %, y lo más preferentemente de aproximadamente 0,5 a 2,0 % (p. ej., aproximadamente 1 %) de óxido de boro. 50

55 El artículo de JP Stevenson "Adiciones menores de B₂O₃ a formulaciones de vidrio para recipientes" en SPRECHSAAL (ISSN: 0341-0676), vol. 126, n.º 5, p. 292-297 publicado el 1 de mayo de 1993 por Sprechsaal Verlag en Coburg, Alemania, divulga el efecto de la adición de B₂O₃ a formulaciones de vidrio para recipientes. La adición de óxido de boro da como resultado por ejemplo una velocidad de lixiviación de Na reducida y, por tanto, una mejora de la durabilidad química del vidrio. 60

En vista de lo anterior, será evidente que existe la necesidad en la técnica de un vidrio que tenga una transmisión solar total mejorada. También existe la necesidad de un procedimiento para fabricar una composición de vidrio a base de cal sodada-sílice que pueda realizar un tiempo de refinación reducido y/o una velocidad de refinación aumentada. En determinados casos de ejemplo, sería deseable proporcionar una composición de vidrio que sea capaz de conseguir una viscosidad más baja de modo que la refinación de la masa fundida se produzca más rápido 65

en el procedimiento de fabricación de la línea de flotación, y/o un procedimiento para fabricar dicho vidrio.

El problema mencionado anteriormente se resuelve mediante un vidrio de acuerdo con la reivindicación 1 de la patente.

5 Determinadas realizaciones de la presente invención se refieren a un procedimiento para fabricar vidrio de bajo contenido de hierro a base de cal sodada-sílice (hierro total no superior a aproximadamente 0,04 %), y/o un vidrio resultante del mismo. En determinadas realizaciones de ejemplo, el óxido de boro (p. ej., tal como trióxido de boro, B_2O_3) tiene el efecto inesperado y sorprendente en vidrio de alta transmisión y bajo contenido de hierro de mejorar la
10 transmisión solar total. El óxido de boro también se usa para mejorar la refinación, homogeneidad y calidad del vidrio (menor recuento de semillas) a través de su acción de flujo, y mejora los parámetros ópticos del vidrio verde y transparente a través del cambio en el índice de refracción y la tensión superficial. El óxido de boro se presta a una banda de absorción más amplia y más débil de dicho(s) elemento(s) de transición como el hierro, que mejora adicionalmente la transmitancia del vidrio transparente de bajo contenido de hierro en determinadas realizaciones de
15 ejemplo de la presente invención. El vidrio de acuerdo con determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención se puede usar en aplicaciones de células solares (en las que se desea una transmisión solar total aumentada), o en otras aplicaciones adecuadas tales como en el contexto de ventanas arquitectónicas o similares.

20 En determinadas realizaciones de ejemplo, la adición de óxido de boro en determinadas cantidades es ventajosa ya que mejora la durabilidad química del vidrio al disminuir el valor de USPX (o USPXIII) del vidrio mediante la supresión de la sílice y los iones de sodio en la estructura de vidrio. En determinadas realizaciones de ejemplo, el valor de USPX se reduce a no más de aproximadamente 6,0, más preferentemente no más de aproximadamente 5,8, y lo más preferentemente no más de aproximadamente 5,75 (el vidrio convencional fabricado por el cesionario de la presente solicitud tiene un valor de USPX de aproximadamente 6,2).

25 El óxido de boro puede introducirse en el lote de vidrio o fundirse en forma de uno o más de ácido bórico (H_3BO_3), tetraborato de sodio decahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), tetraborato de sodio pentahidratado, pentahidrato de sodio ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$), o en cualquier otra forma adecuada. En determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención, el vidrio a base de cal sodada-sílice resultante termina incluyendo un porcentaje en peso de
30 aproximadamente 0,1 a 3 %, más preferentemente de aproximadamente 0,1 a 2,5 %, y lo más preferentemente de aproximadamente 0,5 a 1,5 % (p. ej., aproximadamente 1 %) de óxido de boro (p. ej., trióxido de boro, B_2O_3). Sorprendentemente, se ha descubierto que el uso de óxido de boro, y/o la forma en la que se introduce el mismo en el vidrio fundido o en el lote, es ventajosa ya que aumenta la transmisión solar total en vidrios de bajo contenido de hierro, y permite que el tiempo de refinación del vidrio se reduzca sustancialmente (o que se aumente la velocidad de refinación). Dichas composiciones de vidrio son útiles, por ejemplo y sin limitación, en aplicaciones de
35 células solares, y en aplicaciones de ventanas de vidrio arquitectónicas, vehiculares y/o residenciales.

En determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención, se proporciona un procedimiento para fabricar vidrio de bajo contenido de hierro a base de cal sodada-sílice que comprende una porción de vidrio de base que
40 incluye: SiO_2 67-75 %, Na_2O 10-20 %, CaO 5-15 %, Al_2O_3 0-7 %, K_2O 0-7 %, comprendiendo el procedimiento: proporcionar óxido de boro en un vidrio fundido usado en la fabricación del vidrio, actuando el óxido de boro para aumentar la transmisión solar total del vidrio de bajo contenido de hierro, reducir el tiempo de refinación del vidrio fundido; y aumentar la velocidad de extracción y/o reducir el tiempo de residencia del vidrio fundido en una zona de refinación de un aparato de fabricación de vidrio, en comparación con una situación en la que no está presente óxido
45 de boro. En otras realizaciones de ejemplo de la presente invención, se proporciona un procedimiento para fabricar vidrio de bajo contenido de hierro a base de cal sodada-sílice, comprendiendo el procedimiento: proporcionar óxido de boro en un vidrio fundido usado en la fabricación del vidrio a base de cal sodada-sílice, con el fin de aumentar la transmisión solar total y reducir el tiempo de refinación del vidrio fundido.

50 En determinadas realizaciones de ejemplo, se proporciona un vidrio que comprende:

Ingrediente	% en peso
SiO_2	69-73 %
Na_2O	10-20 %
CaO	5-15 %
MgO	0-5 %
K_2O	0-2 %
hierro total (expresado como Fe_2O_3)	0,005 a 0,04 %
FeO	0 a 0,0025 %
óxido de cerio	0 a 0,03 %
óxido de boro	0,1 a 2,5 %
SO_3	0,1 a 0,6 %

en el que el vidrio tiene un redox de vidrio de no más de 0,12, un valor de USPX de no más de 5,8, y una transmisión solar total (ISO 9090 1.5 AM, con un espesor de referencia de 3,2 mm) de al menos 90,8 %. Este espesor de vidrio de 3,2 mm es solo para fines de referencia con fines de medición de la transmisión solar total, y no es limitante en cuanto a qué tan espeso puede ser el vidrio de acuerdo con la invención reivindicada.

En los dibujos

La Fig. 1 es una tabla que ilustra determinado vidrio de bajo contenido de hierro fabricado como se describe en el presente documento, con DOE 1-6, 1-7, 1-8 y 1-9 de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente invención y con los otros vidrios con fines de comparación.

La Fig. 2 es una tabla que ilustra las características medidas por XRF de vidrios de bajo contenido de hierro fabricados como se describe en el presente documento, con DOE 1-6, 1-7, 1-8 y 1-9 de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente invención y con los otros vidrios con fines de comparación.

Descripción detallada de determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención

La presente invención se refiere a composiciones de vidrio de bajo contenido de hierro que tienen una transmisión solar total aumentada y características mejoradas de refinación y/o fusión. En un procedimiento de línea de flotación convencional, los materiales de lote de vidrio se calientan en un horno o un fundidor para formar un vidrio fundido. El vidrio fundido se vierte en un baño de estaño fundido (baño de estaño), en el que se forma el vidrio fundido y se enfría continuamente para formar una cinta de vidrio flotado. La cinta de vidrio flotado se enfría y se corta para formar artículos de vidrio sólido, tales como láminas de vidrio plano. Para el vidrio flotado, el lote de vidrio a menudo incluye soda, cal y sílice para formar vidrio plano a base de cal sodada-sílice.

El procedimiento mediante el cual se eliminan las burbujas del vidrio fundido cuando se terminan las reacciones vigorosas de fusión se denomina refinación (o clarificación). La calidad de la refinación tiene un efecto significativo sobre la calidad del vidrio final. Los patrones para el número y el tamaño de las semillas (burbujas) dependen del uso final del vidrio. Es deseable eliminar todas las semillas del vidrio durante el procedimiento de refinación; pero desde un punto de vista práctico esto es difícilmente posible y los expertos en la técnica se esfuerzan por eliminar tantas semillas como sea posible en la práctica.

En la fabricación de vidrio, después de pesar y mezclar las materias primas (p. ej., arena, ceniza de soda, dolomita, caliza, vidrio de desecho, fundentes, refinados y/o agentes reductores), el lote se carga en el tanque de vidrio fundido. El calentamiento del lote da como resultado reacciones entre los componentes del lote, la disolución de granos sólidos y la formación del vidrio fundido que puede contener aún algunas partículas del lote no fundidas. La masa fundida se considera libre de lote cuando todas, o sustancialmente todas, estas partículas se disuelven. Después de la disolución de la mayoría de los componentes del lote, el vidrio fundido contiene gases disueltos y burbujas de tamaños que varían de entre aproximadamente 20 micrómetros y varios milímetros. Algunos de estos gases provienen de la descomposición de las materias primas, mientras que otros provienen del aire atrapado entre los granos del lote. Ejemplos de gases en las burbujas incluyen nitrógeno, dióxido de carbono, oxígeno, dióxido de azufre, argón y vapor de agua. Los mecanismos de ejemplo que rigen la refinación del vidrio más allá del tiempo sin lote incluyen (a) el aumento de semillas grandes en la superficie del vidrio fundido en la que colapsan, (b) coalescencia de las semillas para hacer burbujas más grandes que se elevan más rápidamente cuando colisionan, y (c) disolución de semillas pequeñas.

La forma típica de refinar o clarificar se basa en la adición de una determinada cantidad de un compuesto o una combinación de compuestos, que comienzan a descomponerse después de exceder una determinada temperatura de inicio de clarificación de la masa fundida. En la producción de vidrio flotado, el sulfato de sodio o la torta de sal, se usa principalmente como agente clarificante. Estos compuestos liberan gas a temperaturas elevadas, generando así numerosas burbujas grandes. A medida que las burbujas suben rápidamente a la superficie, barren las burbujas más pequeñas en la masa fundida junto con ellas. Para una eliminación más rápida de burbujas, la temperatura puede aumentarse para disminuir la viscosidad de la masa fundida a aproximadamente 100 dPa·s. La clarificación también depende del diseño y los parámetros de funcionamiento de un horno: el tamaño del refinador, la velocidad de extracción o el tiempo de residencia de la masa fundida en la zona de clarificación. Además, un aumento de temperatura en general tiende a acelerar la refinación.

En determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención, se usa óxido de boro como un agente de refinación o clarificación. El óxido de boro se añade al lote con el fin de disminuir el aglomerado de la masa fundida en el tiempo libre de lote y para reducir el tiempo necesario para la refinación completa. En otras palabras, el óxido de boro (p. ej., B_2O_3) se usa en el vidrio para reducir el tiempo de refinación (o aumentar la velocidad de refinación) del vidrio de cal sodada-sílice. El óxido de boro puede introducirse en el lote de vidrio o fundirse en forma de uno o más de ácido bórico (H_3BO_3), tetraborato de sodio decahidratado ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), pentahidrato de sodio ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$), tetraborato de sodio pentahidratado, o en cualquier otra forma adecuada. En determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención, el vidrio a base de cal sodada-sílice resultante termina incluyendo un porcentaje en peso de aproximadamente 0,1 a 3 %, más preferentemente de aproximadamente 0,1 a 2,5 %, y lo más

preferentemente de aproximadamente 0,5 a 2,0% (p. ej., aproximadamente 1 %) de óxido de boro (p. ej., B_2O_3). En determinadas realizaciones de ejemplo, el sistema formador de vidrio permanece básicamente en la matriz de cal sodada-sílice básica, excepto que la introducción de óxido de boro en el lote/masa fundida suprime otros óxidos tales como sílice, óxido de sodio, que pueden estar sujetos a ajustes de sus cantidades.

Se ha encontrado que el uso de óxido de boro, y/o la forma en la que se introduce el mismo en el vidrio fundido o en el lote, es ventajoso ya que permite que el tiempo de refinación del vidrio se reduzca sustancialmente (o que se aumente la velocidad de refinación). La introducción del óxido de boro mejora la refinación, homogeneidad y/o calidad del vidrio (p. ej., menor recuento de semillas) a través de su acción de flujo, y mejora los parámetros ópticos del vidrio verde y transparente, por ejemplo, a través del cambio en el índice de refracción y la tensión superficial, disminuyendo así la reflexión y/o la dispersión de la luz. El óxido de boro (p. ej., B_2O_3) puede causar una banda de absorción más amplia y más débil de un(os) elemento(s) de transición, tal como el hierro, que puede mejorar adicionalmente la transmitancia del vidrio transparente de bajo contenido de hierro en determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención. En determinadas realizaciones de ejemplo, la formulación del lote también puede depender de la refinación de sulfato, en la que, en el caso de baja o nula introducción de dolomita, por ejemplo, parte de toda la magnesia puede introducirse en el lote como sal de Epsom, sulfato de magnesio heptahidratado, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

El término USPX procede de United States Pharmacopeia (USP). A este respecto, la durabilidad química (p. ej., lixiviación de sodio) es un área de interés y se han definido patrones para medir el rendimiento del vidrio a este respecto. En particular, la norma ASTM C225-85, (procedimiento P-W) divulga la técnica para determinar los valores de USPX para el vidrio. En términos generales, la norma ASTM C225-85 (Reapproved 1999) define un procedimiento sencillo para medir la resistencia química del vidrio en términos de USPX. La cantidad de polvo de vidrio molido se sumerge en 50 ml de agua DI, se coloca en un autoclave y se mantiene a una temperatura especificada (121 grados C) durante un horario especificado. La solución resultante se titula para determinar la cantidad (ml) de H_2SO_4 0,020 N necesaria para neutralizar la soda extraída. El número/valor de USPX es la cantidad de ácido añadido, indicado en fracciones de mililitros. Un menor volumen de soda lixiviada requiere un bajo volumen de ácido; un valor bajo de USPX es indicativo de una mayor resistencia química. Cuando realmente se mide el vidrio flotado, normalmente tiene un valor de USPX de 6,2 a 7,0 o superior. Desafortunadamente, durante un período de días, el vidrio puede ser susceptible a una tinción intensa a valores de USPX de 6,2-7,0 o superior.

En determinadas realizaciones de ejemplo, la adición de óxido de boro en determinadas cantidades tratadas en el presente documento es ventajosa ya que mejora la durabilidad química del vidrio al disminuir el valor de USPX (o USP XII o USP XIII) del vidrio mediante la supresión de la sílice y los iones de sodio en la estructura de vidrio de bajo contenido de hierro. En determinadas realizaciones de ejemplo, el valor de USPX se reduce a no más de aproximadamente 6,0, más preferentemente no más de aproximadamente 5,8, y lo más preferentemente no más de aproximadamente 5,75 (el vidrio convencional fabricado por el cesionario de la presente solicitud tiene un valor de USPX de aproximadamente 6,2 o superior). Esta mejora resultante de la adición de óxido de boro al vidrio flotado de bajo contenido de hierro es inesperada y ventajosa, ya que mejora la durabilidad del vidrio.

Determinados vidrios para el sustrato de diseño 1 de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente invención utilizan vidrio plano de cal sodada-sílice como su composición/vidrio base. Además de la composición/vidrio de base, puede proporcionarse una porción de colorante con el fin de conseguir un vidrio que sea de un color bastante transparente y/o tenga una alta transmisión visible.

Un modelo de vidrio de cal sodada-sílice de acuerdo con determinadas realizaciones de la presente invención, en un porcentaje en peso, incluye los siguientes ingredientes básicos:

TABLA 1: VIDRIO DE EJEMPLO

Ingrediente	% en peso preferente	% más preferente	El % más preferente
SiO_2	69-73 %	70-72%	70,5-71,5
Na_2O	10-20 %	12-15 %	12,75-14 %
CaO	5-15 %	7-12 %	8-11 %
MgO	0-5 %	1-5 %	2-5 %
K_2O	0-2 %	0-1 %	0-0,3 %
Al_2O_3	0-5 %	0,5-3 %	1-2 %
MnO	0-1 %	0-0,01 %	0-0,005 %
Cr_2O_3	0-1 %	0,0001-0,05 %	0,0001-0,005 %
hierro total (expresado como Fe_2O_3)	0,005-0,04 %	0,005-0,03 %	0,005-0,020 %
FeO	0-0,0035 %	0-0,0020	0-0,0015
óxido de cerio	0-0,07 %	0-0,03 %	0 %

óxido de antimonio	0-0,4 %	0-0,2 %	0-0,01 %
óxido de boro	0,1-3,0 %	0,1-2,5 %	0,5-1,5 %
SO ₃	0,1-0,6 %	0,15-0,5 %	0,25-0,47
redox del vidrio ((FeO/hierro total)	<= 0,15	<= 0,10	<= 0,09

El vidrio puede comprender o consistir esencialmente en los elementos enumerados anteriormente en las realizaciones de ejemplo alternativas de la presente invención. Un ejemplo de espesor de referencia de vidrio es de aproximadamente 3,2 mm. Otros ingredientes menores, que incluyen diversos adyuvantes de refinación convencionales, tales como carbono y similares, u óxido de titanio, también se pueden incluir en el vidrio. En determinadas realizaciones, por ejemplo, el vidrio del presente documento puede fabricarse a partir de materias primas del lote, arena de sílice, ceniza de soda, dolomita, caliza, con el uso de sales de sulfato tales como torta de sal (Na₂SO₄) y/o sal de Epsom (MgSO₄ x 7H₂O) y/o yeso (p. ej., aproximadamente una combinación 1: 1 de cualquiera) como agentes de refinación. En determinadas realizaciones, el vidrio puede contener de 0,01 a 0,04 % de hierro total, más preferentemente de 0,01-0,03 % de hierro total, y a veces de 0,01-0,02 % de hierro total.

En determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención, el vidrio resultante tiene una transmisión visible de al menos 75 %, más preferentemente al menos 80 %, aún más preferentemente de al menos 85 %, y lo más preferentemente de al menos aproximadamente 90 % (a veces al menos 91 %) (Lt D65). En determinados ejemplos de casos no limitantes, dichas altas transmisiones se pueden conseguir con un espesor de vidrio de referencia de aproximadamente 3 a 4 mm (p. ej., 3,2 mm).

En determinadas realizaciones preferentes, no hay óxido de cerio en el vidrio. En particular, la presencia de óxido de cerio puede tener un efecto perjudicial sobre la transmisión del vidrio después de la exposición a los rayos UV y/o la luz solar. Esto se ha observado a 0,01 y 0,02 % en peso. Por tanto, en determinadas realizaciones de ejemplo, el vidrio no contiene óxido de cerio. En determinadas realizaciones, el vidrio resultante puede contener de 0 a 0,01 % en peso de óxido de cerio. El vidrio también está libre o sustancialmente libre de níquel en determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención. En determinadas realizaciones de ejemplo, el vidrio también está libre o sustancialmente libre de óxido de zirconio y/u óxido de zinc. En determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención, la porción de colorante está sustancialmente libre de otros colorantes (distintos de cantidades traza potenciales). Sin embargo, debe apreciarse que las cantidades de otros materiales (p. ej., adyuvantes de refinación, adyuvantes de fusión, colorantes y/o impurezas) pueden estar presentes en el vidrio en otras determinadas realizaciones de la presente invención sin apartarse del fin(es) y/o el(los) objetivo(s) de la presente invención. Por ejemplo, en determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención, la composición de vidrio está sustancialmente libre, o libre de, uno, dos, tres, cuatro, cinco o todos de: óxido de erbio, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de neodimio, óxido de cromo, óxido de zinc, óxido de zirconio y selenio. La expresión "sustancialmente libre" significa no más de 2 ppm y posiblemente tan bajo como 0 ppm del elemento o material.

La cantidad total de hierro presente en el lote de vidrio y en el vidrio resultante, es decir, en la porción colorante del mismo, se expresa en el presente documento en términos de Fe₂O₃ de acuerdo con la práctica convencional. Esto, sin embargo, no implica que todo el hierro esté en realidad en forma de Fe₂O₃ (véase el análisis anterior a este respecto). Análogamente, la cantidad de hierro en estado ferroso (Fe⁺²) se indica en el presente documento como FeO, aunque todo el hierro de estado ferroso en el lote de vidrio o vidrio puede no estar en forma de FeO. Como se ha mencionado anteriormente, el hierro en estado ferroso (Fe⁺²; FeO) es un colorante verde azulado, mientras que el hierro en estado férrico (Fe⁺³) es un colorante amarillo verdoso; y el colorante verde azulado de hierro ferroso es de particular interés, ya que como colorante fuerte introduce un color significativo en el vidrio que a veces puede ser indeseable cuando se busca conseguir un color neutro o transparente.

En vista de lo anterior, los vidrios de acuerdo con determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención consiguen un color neutro o sustancialmente transparente y/o una alta transmisión visible, aunque puede haber un ligero color amarillo en determinados casos. En determinadas realizaciones, los vidrios resultantes de acuerdo con determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención se pueden caracterizar por una o más de las siguientes características ópticas o de color transmisivo cuando se miden con un espeor de entre aproximadamente 1 mm-6 mm (lo más preferentemente un espesor de aproximadamente 3-4 mm; este es un espesor no limitante usado solo con fines de referencia) (Lta es el % de transmisión visible). Se observa que en la tabla a continuación, los valores de color a* y b* se determinan por III. D65, 10 grados Obs. y % Te (ISO 9050) [AM 1,5 a 3,2 mm] se refiere a la transmisión solar total.

TABLA 2: CARACTERÍSTICAS DEL VIDRIO DE LAS REALIZACIONES DE EJEMPLO

Característica	General	Más preferente	El más preferente
Lta (Lt D65):	>=85 %	>= 90 %	>= 91 %
%Te (ISO 9050):	>= 90,6 %	>= 90,8 %	>= 90,9 %
% FeO (% en peso):	<= 0,004 %	<= 0,003 %	<= 0,0020 %

L* (III. D65, 10 grados):	90-99	n/a	n/a
a* (III. D65, 10 grados):	-1,0 a +1,0	-0,5 a +0,5	-0,20 a 0,0
b* (III. D65, 10 grados):	0 a +1,5	0,1 a +1,0	+0,2 a +0,7

Las características anteriormente mencionadas del sustrato de vidrio en sí. Como se puede observar en la Tabla 2 anterior, los vidrios para el sustrato 1 de determinadas realizaciones de la presente invención consiguen características deseadas de un color bastante transparente y/o una alta transmisión solar visible y total, con un color b * ligeramente positivo en determinadas realizaciones, sin que se requiera eliminar hierro de la composición de vidrio. Esto se puede conseguir a través de la provisión de las combinaciones de materiales particulares descritas en el presente documento.

Ejemplos 1-3

Se fabricaron vidrios de ejemplo de acuerdo con las realizaciones de ejemplo de la presente invención. Los vidrios de la presente invención se pueden fabricar a partir de ingredientes del lote usando técnicas de fusión y refinación de vidrio bien conocidas, a menos que se indique lo contrario. Las composiciones de los vidrios de acuerdo con los ejemplos se exponen en las Figs. 1-2. Todas las cantidades de ingredientes están en términos de porcentaje en peso. En particular, en las Figs. 1-2, los vidrios en DOE 1-6 y 1-9 representan los Ejemplos 1 y 2 de la presente invención, respectivamente; mientras que los otros vidrios en las Figs. 1-2 representan ejemplos comparativos.

La Fig. 1 expone las descripciones de los vidrios fundidos de los diversos vidrios incluyendo la composición (rendimiento de vidrio constante = 100 g por fusión) del vidrio fundido y el valor de USPX de cada vidrio. Sin embargo, la Fig. 2 ilustra la matriz de resultados medida por XRF para cada uno de los vidrios fabricados de acuerdo con la Fig. 1. Se añadió óxido de boro en los Ejemplos con DOE 1-6, 1-7, 1-8 y 1-9, pero no estaba presente en los otros ejemplos en las Figs. 1-2. Se puede observar en los ejemplos con DOE 1-6, 1-7, 1-8 y 1-9 en la Fig. 2, que la adición del óxido de boro sorprendentemente mejora (aumenta) la transmisión solar total (% T_e (ISO 9050)) del vidrio de bajo contenido de hierro (hierro total no superior a 0,04 %). En términos generales, los vidrios de bajo contenido de hierro que tienen óxido de boro tenían una transmisión solar total más alta que aquellos que no tienen el óxido de boro. Además, se puede observar en la Fig. 1 que la adición del óxido de boro a los vidrios de bajo contenido de hierro dio como resultado un valor de USPX mejorado (menor). En los vidrios de bajo contenido de hierro comparativos en los que no estaba presente óxido de boro (DOE 1-1 a 1-5), los valores de USPX eran de 6,37 a 6,41. Sin embargo, en los Ejemplos con DOE 1-6, 1-7, 1-8 y 1-9 en la Fig. 1, los valores de USPX se mejoraron (disminuyeron) y oscilaron entre 5,70 y 6,27. Por tanto, se puede observar que la adición del óxido de boro al vidrio de bajo contenido de hierro mejoró tanto los valores de USPX como la transmisión solar total de estos tipos particulares de vidrios.

La cantidad total de hierro presente en el lote de vidrio y en el vidrio resultante, es decir, en la porción colorante del mismo, se expresa en el presente documento en términos de Fe_2O_3 de acuerdo con la práctica convencional. Esto, sin embargo, no implica que todo el hierro esté en realidad en forma de Fe_2O_3 (véase el análisis anterior a este respecto). Análogamente, la cantidad de hierro en estado ferroso (Fe^{2+}) se indica en el presente documento como FeO , aunque todo el hierro de estado ferroso en el lote de vidrio o vidrio puede no estar en forma de FeO . Como se ha mencionado anteriormente, el hierro en estado ferroso (Fe^{2+} ; FeO) es un colorante verde azulado, mientras que el hierro en estado férrico (Fe^{3+}) es un colorante amarillo verdoso; y el colorante verde azulado de hierro ferroso es de particular interés, ya que como colorante fuerte introduce un color significativo en el vidrio que a veces puede ser indeseable cuando se busca conseguir un color neutro o transparente. La oxidación intensa en determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención puede conseguirse por ajustes de funcionamiento y químicamente por introducción de sulfatos en forma de una o más de la torta de sal (p. ej., Na_2SO_4), sal de Epsom (p. ej., $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) y/o yeso en cantidades significativas y la combinación de una o más de estas con nitrato de potasio y/o sodio. La torta de sal puede denominarse en el vidrio final SO_3 . Las grandes cantidades de torta de sal usada en determinadas realizaciones de ejemplo, pueden observarse a partir de las grandes cantidades de SO_3 mencionadas en el presente documento con respecto a la composición de vidrio final. En particular, uno o más de estos elementos oxidantes se añaden al lote de vidrio en una(s) cantidad(es) suficiente(s) para hacer que el lote de vidrio consiga un redox de lote de entre aproximadamente +12 a +30 en determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención, incluso más preferentemente de aproximadamente +15 a +30, y lo más preferentemente de aproximadamente +20 a +30 en determinadas realizaciones de ejemplo. Se observa que el redox de lote es diferente del redox de vidrio. En la técnica, se sabe que el redox de lote generalmente se basa en lo siguiente. A cada componente del lote se le asigna un número redox, y el redox del lote se calcula como la suma total de los mismos. El número redox del lote se calcula antes de fabricar el cristal, a partir del lote. Un análisis detallado del "redox de lote" y cómo se determina se proporciona en El concepto de número redox y su uso por el técnico en vidrio, W. Simpson y DD Myers (1977 o 1978). A diferencia del redox de lote, el redox de vidrio se calcula después de que el vidrio se haya fabricado a partir de datos espectrales o similares, y es una relación de % de FeO respecto al hierro total en el vidrio. El alto redox de lote tratado anteriormente causa que el hierro en el estado ferroso (Fe^{2+} ; FeO) se oxide al estado férrico (Fe^{3+}) y causa por tanto que una cantidad del fuerte colorante verde azulado del hierro ferroso (Fe^{2+} ; FeO) se oxide en el colorante de hierro férrico amarillo verdoso más débil (Fe^{3+}) durante la fusión del vidrio (nota: puede quedar algo de hierro en estado ferroso en el vidrio resultante). La oxidación anteriormente mencionada

del hierro tiende a reducir la coloración del vidrio, reduce el % de FeO y hace que aumente la transmisión visible, el % de UV y el % de TS. Cualquier color amarillento causado por la oxidación de hierro en estado férrico (Fe^{3+}) (es decir, b^* positivo) puede ser aceptable en aplicaciones de células solares y no necesita ser compensado mediante la adición de otros colorantes, ahorrando así costos en determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención.

Los expertos en la técnica apreciarán que el redox de lote alto da como resultado un vidrio con un valor de "redox de vidrio" inferior (es decir, menos hierro en estado ferroso FeO). A este respecto, la proporción del hierro total en el estado ferroso (FeO) se usa para determinar el estado redox del vidrio, y el redox 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 (FeO) dividido por el porcentaje en peso (%) de hierro total (expresado como Fe_2O_3) en el vidrio resultante. Debido al menos a la presencia del agente(s) oxidante(s), el redox cristalino del vidrio de acuerdo con determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención es bajo como se ha mencionado anteriormente, y la cantidad de hierro en estado ferroso (FeO) también será baja como se ha tratado anteriormente.

En el presente documento se proporciona un vidrio que puede usarse en aplicaciones fotovoltaicas (p. ej., células solares). Sin embargo, el uso del vidrio tratado en el presente documento no es tan limitado. El vidrio descrito en el presente documento puede en su lugar o también usarse en aplicaciones tales como ventanas, puertas de ducha y similares en determinadas realizaciones de ejemplo de la presente invención.

Una vez dada la divulgación anterior, muchas otras características, modificaciones y mejoras serán evidentes para el experto en la técnica. Dichas características, modificaciones y mejoras se consideran, por lo tanto, como parte de la presente invención, cuyo alcance se determinará mediante las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un vidrio que comprende:

Ingrediente	% en peso
SiO ₂	70,5-71,5 %
Na ₂ O	12,75-14 %
CaO	8-11 %
MgO	2-5 %
K ₂ O	0-0,3 %
Al ₂ O ₃	1-2 %
MnO	0-0,005 %
Cr ₂ O ₃	0,0001-0,005 %
hierro total, expresado como Fe ₂ O ₃	0,005 a 0,02 %
FeO	0 a 0,0015 %
óxido de cerio	0 %
óxido de antimonio	0-0,01 %
óxido de boro	0,5 a 1,5 %
SO ₃	0,25 a 0,47 %

5

en donde el vidrio tiene un redox de vidrio de no más de 0,09, un valor de USPX medido de acuerdo con el procedimiento PW de la norma ASTM C225-85 de no más de 5,8 y una transmisión solar total (ISO 9090 1.5 AM, con un espesor de referencia de 3,2 mm) de al menos el 90,8 %.

10 2. El vidrio de la reivindicación 1, en el que el vidrio resultante tiene una transmisión solar total de al menos el 90,9 %.

3. El vidrio de la reivindicación 1, en donde el vidrio está sustancialmente libre o libre de cada uno de óxido de erbio, óxido de níquel, óxido de cerio, óxido de cobalto, óxido de circonio, óxido de zinc, óxido de neodimio y selenio.

15

4. El vidrio de la reivindicación 1, en donde el vidrio está sustancialmente libre o libre de óxido de erbio, óxido de cerio, óxido de circonio, óxido de zinc y óxido de níquel.

5. El vidrio de la reivindicación 1, en donde el vidrio tiene un valor de color b* positivo.

20

6. El vidrio de la reivindicación 1, en donde el vidrio está sustancialmente libre de cuatro o más de óxido de erbio, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de neodimio, óxido de cromo, óxido de cerio y selenio.

7. El vidrio de la reivindicación 1, en donde el vidrio está sustancialmente libre de siete o más de óxido de erbio, óxido de níquel, óxido de cerio, óxido de cobalto, óxido de neodimio, óxido de circonio, óxido de zinc y selenio.

25

8. El vidrio de la reivindicación 1, en donde el vidrio está sustancialmente libre de óxido de erbio, óxido de cerio, óxido de circonio, óxido de zinc y óxido de níquel.

30 9. El vidrio de la reivindicación 1, en donde el vidrio tiene un valor de color a* transmisivo de -0,5 a +0,5 y un valor de color b* transmisivo de entre +0,1 a +1,0.

ID del vidrio fundido	DOE 1-1	DOE 1-2	DOE 1-3	DOE 1-4	DOE 1-5	DOE 1-6	DOE 1-7	DOE 1-8	DOE 1-9
Descripción de la fusión del vidrio	Fase 1 Comprobación	Dolomita y caliza de bajo contenido de hierro	Feldespatos-> Alúmina	Carbono- 0,50	Eliminar carbono	Añadir boro al vidrio fundido 4 diana	Añadir NaNO3 y boro al vidrio fundido 5	Vidrio fundido 6 con reducción de MgO al 2 %	Añadir NaNO3 al vidrio fundido 5, lo mismo de boro y torta de sal
Tipo de vidrio fundido	Óptico	Óptico	Óptico	Óptico	Óptico	Óptico	Óptico	Óptico	Óptico
Unidad	gramos	gramos	gramos	gramos	gramos	gramos	gramos	gramos	gramos
ARENA DE JORDANIA	69,1409	69,3724	72,1848	72,1913	72,1855	71,3528	71,3591	72,0851	71,3766
FELDESPATO	4,2859	4,2140	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CENIZA DE SODA	22,2787	22,2628	23,0590	23,0611	23,0593	22,1986	22,0420	22,4054	21,9086
DOLOMITA GOLANY	19,9336	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
DOLOMITA 2 WEBB ESPAÑA	0,0000	18,8836	19,0488	19,0505	19,0489	18,8292	18,8309	9,0651	18,8355
CALIZA (CONVENCIONAL)	4,6498	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CALIZA (DE BAJO CONTENIDO DE HIERRO)	0,0000	5,7645	5,8149	5,8154	5,8149	5,7479	5,7484	12,3903	5,7498
TORTA DE SAL	0,9502	0,9342	0,9424	0,9425	0,9424	0,9316	0,7929	0,9303	0,9319
CARBONO	0,0465	0,0457	0,0461	0,0201	0,0000	0,0198	0,0000	0,0198	0,0000
NITRATO DE SODIO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3964	0,0000	0,3965
ALUMINA SH500	0,0000	0,0000	1,2432	1,2433	1,2432	1,3874	1,3875	2,0584	1,3879
BÓRAX	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	2,0217	2,0218	1,9793	2,0223
Lote total	121,2856	121,4772	122,3391	122,3242	122,2942	122,4890	122,5791	120,9336	122,6091
Composición del lote diana	DOE 1-1	DOE 1-2	DOE 1-3	DOE 1-4	DOE 1-5	DOE 1-6	DOE 1-7	DOE 1-8	DOE 1-9
SiO2	71,85	71,96	71,89	71,89	71,89	71,06	71,07	71,80	71,08
Al2O3	0,86	0,88	0,88	0,88	0,88	0,97	0,97	1,40	0,97
Fe2O3	0,0300	0,0230	0,0210	0,0210	0,0210	0,0210	0,0210	0,0190	0,0210
CaO	9,23	9,02	9,05	9,05	9,05	8,95	8,95	9,72	8,95
MgO	3,87	3,98	4,02	4,02	4,02	3,97	3,97	1,94	3,97
Na2O	13,86	13,85	13,86	13,86	13,86	13,79	13,78	13,90	13,76
K2O	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
TiO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B2O3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,97	0,97	0,97	0,97
SO3	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200
Log 2 (°C)	1439,1	1442,7	1441,3	1441,3	1441,3	1415,8	1416,1	1428,1	1416,5
Líquido (°C)	1001,6	998,5	999,3	999,3	999,3	1000,1	1000,3	1003,1	1000,7
USPXII	6,41	6,39	6,37	6,37	6,37	5,72	5,71	6,27	5,70
Tiempo de enfriamiento (min)	100,71	100,95	100,90	100,90	100,90	100,93	100,91	100,93	100,88
BRN	10,75	10,53	10,21	10,21	10,21	14,33	18,44	14,16	21,05
DENSIDAD (g/cm3)	2,5086	2,5069	2,5076	2,5076	2,5076	2,5160	2,5160	2,5086	2,5159

Fig. 1

ID del vidrio fundido	DOE 1-1	DOE 1-2	DOE 1-3	DOE 1-4	DOE 1-5	DOE 1-6	DOE 1-7	DOE 1-8	DOE 1-9
Descripción de la fusión del vidrio	Fase 1 Comprobación	Dolomita y caliza de bajo contenido de hierro	Feldespatos-> Alúmina	Carbono- 0,50	Eliminar carbono	Añadir boro al vidrio fundido 4 diana	Añadir NaNO ₃ y boro al vidrio fundido 5	Vidrio fundido 6 con reducción de MgO al 2 %	Añadir NaNO ₃ al vidrio fundido 5, lo mismo de boro y torta de sal
Tipo de vidrio fundido	Óptico	Óptico	Óptico	Óptico	Óptico	Óptico	Óptico	Óptico	Óptico
Análisis químico por XRF									
SiO ₂ BD (%)	71,76	71,65	71,47	71,44	71,39	70,70	70,47	71,17	70,62
Al ₂ O ₃ (%)	1,02	0,99	1,38	1,38	1,38	1,52	1,53	2,17	1,50
Fe ₂ O ₃ (%)	0,0300	0,0210	0,0190	0,0190	0,0180	0,0190	0,0190	0,0180	0,0180
CaO (%)	9,11	9,12	9,09	9,00	9,05	8,91	9,07	9,82	9,00
MgO (%)	3,94	4,22	4,16	4,12	4,14	4,04	4,14	2,04	4,10
Na ₂ O (%)	13,73	13,59	13,48	13,58	13,54	13,39	13,38	13,39	13,36
K ₂ O (%)	0,030	0,020	0,010	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	0,020
TiO ₂ (%)	0,078	0,079	0,060	0,061	0,055	0,056	0,058	0,056	0,051
MnO (%)	0,0031	0,0038	0,0034	0,0037	0,0040	0,0035	0,0037	0,0040	0,0045
SO ₃ (%)	0,293	0,276	0,302	0,365	0,389	0,353	0,322	0,340	0,341
Cr ₂ O ₃ (%)	0,0014	0,0008	0,0008	0,0009	0,0008	0,0009	0,0008	0,0006	0,0009
BaO (%)	0,0097	0,0093	0,0092	0,0090	0,0094	0,0097	0,0093	0,0094	0,0096
B ₂ O ₃ (%) diana						0,97	0,97	0,97	0,97
Análisis óptico									
% te (ISO 9050) AM 1.5 de 3.2 mm	90,23	90,60	90,76	90,96	90,88	90,94	90,83	90,98	90,99
% te (ISO 9050) AM 1.5 de 4.0 mm	89,71	90,16	90,35	90,61	90,50	90,57	90,54	90,62	90,63
% en peso de FeO espec.est.	0,0045	0,0021	0,0015	0,0021	0,0015	0,0017	0,0016	0,0018	0,0006

Fig. 2