

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 007**

51 Int. Cl.:

C03C 4/02 (2006.01)

C03C 14/00 (2006.01)

C03C 1/10 (2006.01)

C03C 3/095 (2006.01)

C03C 3/118 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2011 PCT/AT2011/000207**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2011 WO11133994**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2011 E 11722279 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2563732**

54 Título: **Cristal teñido de rojo y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

28.04.2010 AT 6962010

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

31.05.2019

73 Titular/es:

D. SWAROVSKI KG (100.0%)

Swarovskistrasse 30

6112 Wattens, AT

72 Inventor/es:

PROWATKE, STEFAN y

MAIER, JOHANNES

74 Agente/Representante:

BARBOZA, Gonzalo

ES 2 715 007 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

Cristal teñido de rojo y procedimiento para su fabricación

La invención se refiere a un cristal teñido de rojo que comprende los componentes de un cristal base, aditivos colorantes, agentes reductores, agentes estabilizantes, en el que los aditivos colorantes presentan óxidos de cobre y óxidos de neodimio y en el que los agentes reductores presentan óxidos de estaño y en el que los agentes estabilizantes presentan óxidos de antimonio.

En el estado de la técnica se conocen varios procedimientos para teñir cristales transparentes para la luz del espectro visible. Además de la coloración del cristal, en la que se proporciona al cristal un recubrimiento coloreado, para la fabricación del cristal completamente teñido es habitual añadir determinados agentes colorantes al cristal fundido o a los componentes del cristal fundido para conferir el color deseado al cristal mediante distintas etapas de procedimiento.

En los cristales iniciales, se añaden óxidos colorantes al cristal base, en los que, para producir el efecto colorante después de la fusión de los componentes del cristal base mezclados con los óxidos colorantes, es necesaria una etapa de calentamiento adicional en la que se recuece el cristal. Por lo tanto, el tipo de color producido depende de los componentes químicos base, así como de los parámetros del procedimiento, tales como, por ejemplo, la temperatura y el periodo de mantenimiento del recocido.

El documento DE 42 31 794 A1 muestra cristales coloreados en masa teñidos de rojo, en los que se incorporan óxidos colorantes en una red matricial formada por cristal de silicato de aluminio, en los que la coloración por iones tiene el fin de absorber ciertas regiones espectrales que impiden la formación del color rojo. Además de otros óxidos colorantes, como NiO y CoO, para ello también se pueden usar adicionalmente CuO u óxido de neodimio (Nd₂O₃). Mediante esta absorción de una gran parte de las longitudes de onda del espectro visible, el cristal teñido de rojo del documento DE 42 31 794 presenta un bajo grado de transmisión, de modo que el color rojo de este cristal teñido provoca una impresión menos brillante. Bring *et al.* ("Colour development in copper ruby alkali silicate glasses. Part 2. The effect of tin (II) oxide and antimony (III) oxide"; Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A, vol. 48, n.º 3, junio de 2007, p 142-148) enseñan cristales coloreados en masa rojos que contienen un 0,06 de Cu₂O, un 0,15 de SnO y un 0,33-1 de Sb₂O₃ en % en peso. El documento DE571017C enseña procedimientos para sombrear cristales teñidos de color rojo con óxido de neodimio u óxido de praseodimio. El color de los cristales divulgados en el documento DE571017C cambia de un color púrpura muy azul a un color púrpura rojo y, a continuación, de rojo puro a rojo claro cuando se incrementa el grosor de cristal. Por lo tanto, según el documento DE571017C, solo con una combinación de neodimio con selenio y solo con un único grosor de cristal se puede conseguir una tonalidad roja.

Otra posibilidad es conseguir una coloración de los cristales de manera que se eliminen en forma coloidal los metales en el cristal, que están distribuidos finamente en el medio de cristal. Los coloides generados mediante difusión y agregación durante la fabricación del cristal de los metales disueltos no necesitan ningún cristal de base para la formación del color. Dichos cristales teñidos de rojo son, por ejemplo, cristales rubí de oro, que, sin embargo, son extremadamente caros de fabricar. Además, hasta el momento son posibles cristales teñidos mediante coloides metálicos con los elementos colorantes cadmio (Cd) y selenio (Se), que, aunque presentan propiedades ópticas excelentes, como alta transmisión y brillantez, son indeseables por motivos medioambientales debido a su efecto tóxico.

El documento US 7.612.003 muestra un cristal de lámpara teñido de rojo en el que se produce la coloración roja mediante coloides metálicos que resultan del óxido de cobre (I). Por lo tanto, la proporción de óxidos de cobre es de al menos un 0,1 % en peso, de modo que los compuestos de cobre en el cristal absorben una alta proporción de color rojo y el cristal teñido de rojo presenta una baja transmisión, lo que, en términos de sus cualidades ópticas, no se puede aproximar a los cristales teñidos de rojo que resultan de la coloración roja con cadmio y/o selenio.

El objetivo de la invención es evitar las desventajas anteriores y proporcionar un cristal teñido de rojo que presente una alta transmisión a la vez que una alta brillantez de la tonalidad y, por lo tanto, que evite el uso de contaminantes medioambientales, tales como el cadmio.

Esto se logra mediante un cristal teñido de rojo con las características de la reivindicación 1.

Al añadir aditivos colorantes que presenten óxidos de cobre y óxidos de neodimio a los componentes de un cristal base, se puede prescindir del uso de cadmio o selenio como agente colorante. Por lo tanto, el cristal base puede estar libre de plomo. La coloración se realiza durante la fabricación del cristal eliminando, en primer lugar, los coloides metálicos de los aditivos colorantes, formándose nanopartículas metálicas, en particular, nanopartículas de cobre, que se unen entre sí para formar coloides. Para este fin, el óxido de cobre se debe reducir a cobre metálico, por lo que el cristal teñido de rojo comprende agentes reductores que presentan óxidos de estaño. Por medio de estos agentes reductores, el óxido de cobre se transforma en cobre metálico y posteriormente en nanopartículas de cobre. Para la estabilización de las nanopartículas de cobre en el cristal, el cristal presenta agentes estabilizantes con óxidos de antimonio, en particular, Sb₂O₃. El aditivo colorante óxido de neodimio, en particular, Nd₂O₃, aumenta la absorción de las nanopartículas de cobre en regiones distintas del rojo, con lo que el color rojo se vuelve más brillante y a la vez se puede aumentar o mantener tan elevada como sea posible la transmisión total.

Según la invención, la proporción de óxidos de cobre en el cristal teñido de rojo está entre un 0,02 y un 0,08 % en peso de los componentes totales del cristal. Mediante este bajo valor se garantiza la alta transmisión del cristal teñido de rojo, en el que, junto con el óxido de neodimio usado, se asegura la brillantez del color rojo pese a una reducida proporción de óxido de cobre.

5 Se definen modos de realización ventajosos adicionales de la invención en las reivindicaciones dependientes.

Al proporcionar que las proporciones de los aditivos colorantes y de los agentes reductores y de los agentes estabilizantes en el cristal teñido de rojo estén en total entre un 2 y un 8 % en peso, se mejora adicionalmente la alta transmisión total a la vez que una brillantez de color del color rojo.

10 En un modo de realización especialmente preferente de la invención, los óxidos de cobre colorantes, que actúan como formadores de coloides metálicos, se forman como óxido de cobre monovalente, es decir, óxido de cobre (I) (Cu_2O) o se introducen en el cristal en esta forma. Este óxido de cobre se reduce a cobre metálico y, de esta manera, se vuelve eficaz para la coloración roja. Sin embargo, generalmente, también es posible usar cobre divalente, es decir, óxido de cobre (II) (CuO).

15 En un modo de realización preferente de la invención, los óxidos de estaño que actúan como agentes reductores se forman como SnO o se introducen en el cristal en esta forma. Por lo tanto, los óxidos de cobre se reducen de acuerdo con la fórmula de reducción $\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{2+} = \text{Cu}^0 + \text{Sn}^{4+}$ a cobre metálico Cu^0 , uniéndose entre sí para formar nanopartículas de cobre y posteriormente coloides, que, en definitiva, producen el color rojo. En un modo de realización de la invención, la proporción de óxidos de neodimio en el cristal teñido de rojo está entre un 0,5 y un 5 % en peso y adicionalmente o de forma alternativa la proporción de óxidos de antimonio en el cristal teñido de rojo está entre un 20 0,3 y un 3,5 % en peso y, adicionalmente o de forma alternativa, la proporción de óxidos de estaño en el cristal teñido de rojo está entre un 0,5 y un 4 % en peso.

25 En un modo de realización adicional de la invención, se agregan aditivos adicionales al cristal, lo que hace que el color rojo sea más brillante y, por lo tanto, estabiliza adicionalmente el color o los compuestos colorantes. Por lo tanto, se puede proporcionar que estos aditivos adicionales comprendan AgCl_2 en una proporción del cristal de como máximo un 0,5 % en peso y, adicionalmente o de forma alternativa, Fe_2O_3 en una proporción del cristal de como máximo un 0,5 % en peso y, adicionalmente o de forma alternativa, SnCl_2 en una proporción del cristal de como máximo un 4 % en peso y, adicionalmente o de forma alternativa, SnO_2 en una proporción del cristal de como máximo un 4 % en peso.

30 En un modo de realización adicional de la invención, el locus espectral de acuerdo con DIN 5033 del cristal teñido de rojo está dispuesto dentro de un paralelogramo con los vértices $x = 0,53$, $y = 0,39$ y $x = 0,61$, $y = 0,39$ y $x = 0,7$, $y = 0,3$ y $x = 0,62$, $y = 0,3$, según la tabla de color estándar de acuerdo con DIN 5033, en el que los valores x e y se refieren al iluminante estándar D65 y un 2.º observador.

35 En un modo de realización especialmente preferente de la invención, la transmisión del cristal teñido de rojo con un iluminante estándar D65 y un 2.º observador se encuentra por encima de un valor mínimo de un 25 %, en referencia al valor integrado en la región de longitud de onda de la luz visible. Sin embargo, también es concebible que la transmisión sea de al menos un 30 o al menos un 35 %.

El cristal base comprende los siguientes componentes con las siguientes proporciones en masa:

Óxido/compuesto	% en peso	
	de	a
SiO_2	50	75
K_2O	0	12
Na_2O	8	15
Li_2O	0	5
ZnO	0	13
CaO	0	11
MgO	0	7
BaO	0	10
Al_2O_3	0	4
ZrO_2	0	2
B_2O_3	0	4
F	0	3
Cl	0	2,5

40 La invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de un cristal teñido de rojo, que se forma, en particular, como se describe anteriormente, en el que, en primer lugar, se mezclan los componentes de un cristal base con aditivos colorantes que comprenden óxidos de cobre y óxidos de neodimio y con agentes reductores que comprenden óxidos de estaño y con agentes estabilizantes que comprenden óxidos de antimonio, en el que la proporción de óxidos de cobre es de entre un 0,02 y un 0,08 % en peso.

De una manera conocida *per se*, los compuestos mezclados se funden y luego se enfrían. Este enfriamiento puede comprender además ciertos procedimientos de conformación, tales como estiramiento, soplado, prensado o centrifugación. El procedimiento de enfriamiento no es esencial para la formación del color rojo.

5 En un procedimiento de calentamiento adicional, el llamado recocido, los agentes reductores y los agentes estabilizantes tienen el efecto descrito anteriormente para los aditivos colorantes.

10 El óxido de cobre se reduce a cobre metálico colorante rojo coloidal que se elimina por medio del agente reductor de los óxidos en forma metálica con valencia cero. Para obtener la saturación del color al completo, se mantiene la temperatura durante el recocido durante cierto tiempo por encima de un umbral mínimo, de modo que se puedan formar coloides metálicos suficientemente grandes que son responsables del color. Los parámetros del procedimiento exactos del recocido determinan el locus espectral del color del cristal teñido de rojo.

15 En modos de realización preferentes del procedimiento según la invención, se proporcionan los valores enumerados anteriormente para la proporción de óxidos de neodimio u de óxidos de estaño y de óxidos de antimonio. Asimismo, en un modo de realización preferente, se proporciona que los óxidos de cobre se formen como óxido de cobre (I) y, adicionalmente o de forma alternativa, los óxidos de estaño como SnO o se introduzcan en el cristal en esta forma, es decir, se mezclan con los componentes del cristal base. Sin embargo, también es concebible proporcionar óxido de cobre (II) (CuO) como óxidos de cobre y/o SnO₂ como agente reductor. También para los demás aditivos que se proporcionan para mejorar adicionalmente la brillantez de color y la estabilidad de los compuestos colorantes o el color, en un modo de realización del procedimiento según la invención, se proporcionan los compuestos químicos enumerados anteriormente con los valores asociados.

20 En un modo de realización del procedimiento según la invención, se puede usar un cristal base con los componentes mencionados anteriormente como cristal base.

En un modo de realización adicional, se realiza la fusión de los compuestos mezclados a una temperatura de entre 1350 ° y 1500 °, preferentemente en condiciones reductoras, para mantener los elementos Sn, Sb y Cu en el estado de oxidación deseado.

25 En un modo de realización adicional de la invención, se realiza el recocido a una temperatura de entre 400 y 550 °C, preferentemente de entre 440 ° y 520 °C. Este coloreado en masa, que es decisivo para el efecto colorante o coloración específicos, se mantiene durante un periodo de entre una y 40 horas.

En un ejemplo de realización específico de la invención, el cristal base presenta los siguientes componentes.

Óxido/compuesto	% en peso
SiO ₂	60,8
K ₂ O	8,7
Na ₂ O	9,3
ZnO	9,3
CaO	0,4
Al ₂ O ₃	0,3
B ₂ O ₃	3,3
F	1,0
Cl	0,6

30 Como aditivos colorantes, se proporcionan óxido de cobre (I) con una proporción de un 0,05 % en peso y Nd₂O₃ con una proporción de un 2,3 % en peso. Como agentes reductores, sirven SnO y SnO₂, que, en total, presentan una proporción de un 1,8 % en peso del cristal teñido de rojo. Como agentes estabilizantes, se usa Sb₂O₃ con una proporción de un 2,2 % en peso.

A continuación, se expondrán con más detalle particularidades y ventajas adicionales de la presente invención con respecto a la descripción de las figuras con referencia a los dibujos.

35 Se muestra:

fig. 1 un paralelogramo correspondiente a la tabla de color estándar de acuerdo con DIN 5033, en cuyo interior está el locus espectral de un cristal teñido de rojo en un modo de realización de la invención y

fig. 2 una comparación de los espectros de absorción para ilustrar las ventajas del cristal teñido de rojo según la invención.

40 La fig. 1 muestra un paralelogramo con los vértices 0,53, y = 0,39 y x = 0,61, y = 0,39 y x = 0,7, y = 0,3 y x = 0,62, y = 0,3 correspondientes a DIN 5033. El locus espectral del cristal teñido de rojo en un modo de realización de la invención se encuentra en el interior de este paralelogramo. Dicho color rojo se caracteriza por una alta brillantez y una alta saturación del color.

- La fig. 2 muestra dos espectros de absorción, en los que la curva 1 discontinua corresponde a un cristal teñido de rojo según la invención, mientras que la curva 2 sólida corresponde a un cristal teñido de rojo que no presenta óxido de neodimio. Se puede reconocer que a una longitud de onda de aproximadamente 575 nm el cristal teñido de rojo con óxido de neodimio absorbe claramente más radiación y, de esta manera, muestra una línea que desciende de forma pronunciada de la curva de absorción 1 en dirección de las longitudes de onda más elevadas. Esto es necesario para producir un color rojo brillante que figure dentro de la región entre 625 y 725 nm. En otras palabras, solo se atenúa la absorción de la región de longitud de onda realmente relevante para el color rojo con un cristal según la invención, con lo que se obtiene el color rojo con alta brillantez a la vez que una transmisión integrada alta a lo largo de la región espectral visible.
- 5
- 10 No es posible la producción de una absorción tan alta a una longitud de onda de aproximadamente 575 nm y una brillantez de color asociada sin la adición de óxido de neodimio. En este caso, el cristal teñido de rojo presentaría una transmisión claramente más baja. Mediante el óxido de neodimio, la línea de absorción del cristal en la región de aproximadamente 575 nm se vuelve más empinada o puede producir una línea de transmisión pronunciada a longitudes de onda más elevadas. Debido a la baja proporción de cobre, la absorción en la región de entre 625 y
- 15 725 nm está muy atenuada, en parte por debajo de un 10 %. En particular, esto se aplica a la región roja de 680 nm, con lo que se establece una transmisión muy alta en esta región. Esto es también un motivo por el cual la transmisión integrada en toda la región espectral visible presenta un valor extremadamente alto para cristales teñidos de rojo. Por lo tanto, el cristal teñido de rojo de la invención corresponde, en términos de sus cualidades ópticas, a los cristales teñidos de rojo mediante el uso de cadmio, que se deben evitar debido a los daños medioambientales.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Cristal teñido de rojo que comprende los componentes de un cristal base, aditivos colorantes, agentes reductores, agentes estabilizantes, en el que los aditivos colorantes presentan óxidos de cobre y óxidos de neodimio, y en el que los agentes reductores presentan óxidos de estaño, en el que los agentes estabilizantes presentan óxidos de antimonio, y en el que el cristal base comprende los siguientes componentes con una proporción en masa:

Óxido/compuesto	% en peso	
	de	a
SiO ₂	50	75
K ₂ O	0	12
Na ₂ O	8	15
Li ₂ O	0	5
ZnO	0	13
CaO	0	11
MgO	0	7
BaO	0	10
Al ₂ O ₃	0	4
ZrO ₂	0	2
B ₂ O ₃	0	4
F	0	3
Cl	0	2,5

caracterizado por que la proporción de óxidos de cobre en el cristal teñido de rojo está entre un 0,02 y un 0,08 % en peso.

- 10 2. Cristal de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la proporción de óxidos de cobre en el cristal teñido de rojo está entre un 0,02 y un 0,06 % en peso.
3. Cristal de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** las proporciones de los aditivos colorantes y de los agentes reductores y de los agentes estabilizantes en el cristal teñido de rojo están en total entre un 2 y un 8 % en peso.
- 15 4. Cristal de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la proporción de óxidos de neodimio en el cristal teñido de rojo está entre un 0,5 y un 5 % en peso y/o la proporción de óxidos de antimonio está entre un 0,3 y un 3,5 % en peso y/o la proporción de óxidos de estaño está entre un 0,5 y un 4 % en peso.
- 20 5. Cristal de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el locus espectral de acuerdo con DIN 5033 del cristal está dispuesto dentro de un paralelogramo con los vértices $x = 0,53$, $y = 0,39$ y $x = 0,61$, $y = 0,39$ y $x = 0,7$, $y = 0,3$ y $x = 0,62$, $y = 0,3$, en el que los valores x e y se refieren al iluminante estándar D65 y un 2.º observador.
6. Cristal de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la transmisión del cristal integrada en la región espectral visible de la luz es de al menos un 25 % con un iluminante estándar D65 y un 2.º observador.
7. Procedimiento para la fabricación un cristal teñido de rojo, en particular, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende las etapas de:
- 25 a) mezclado de los componentes de un cristal base con aditivos colorantes que comprenden óxidos de cobre y óxidos de neodimio y con agentes reductores que comprenden óxidos de estaño y con agentes estabilizantes que comprenden óxidos de antimonio, en el que la proporción de óxidos de cobre está entre un 0,02 y un 0,08 % en peso, en el que el cristal base comprende los siguientes componentes con una proporción en masa:

Óxido/compuesto	% en peso	
	de	a
SiO ₂	50	75
K ₂ O	0	12
Na ₂ O	8	15
Li ₂ O	0	5
ZnO	0	13
CaO	0	11
MgO	0	7
BaO	0	10
Al ₂ O ₃	0	4

ZrO ₂	0	2
B ₂ O ₃	0	4
F	0	3
Cl	0	2,5

- b) fusión de los compuestos mezclados,
- c) enfriamiento de los compuestos fundidos,
- d) recocido de los compuestos fundidos enfriados.

- 5 **8.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** la proporción de óxidos de cobre está entre un 0,02 y un 0,06 % en peso.
- 9.** Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizado por que** la proporción de óxidos de neodimio está entre un 0,5 y un 5 % en peso y/o la proporción de óxidos de estaño está entre un 0,5 y un 4 % en peso y/o la proporción de óxidos de antimonio está entre un 0,3 y un 3,5 % en peso.
- 10 **10.** Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado por que** las proporciones de los aditivos colorantes y de los agentes reductores y de los agentes estabilizantes están en total entre un 2 y un 8 % en peso.
- 11.** Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado por que** los óxidos de cobre se introducen en el cristal como óxido de cobre (I) y/o los óxidos de estaño como SnO.
- 15 **12.** Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado por que** se mezclan aditivos adicionales con los componentes del cristal base y con los aditivos colorantes y con los agentes reductores y con los agentes estabilizantes, en el que los aditivos adicionales comprenden AgCl₂ en una proporción de como máximo un 0,5 % en peso y/o Fe₂O₃ en una proporción de como máximo un 0,5 % en peso y/o SnCl₂ en una proporción de como máximo un 4 % en peso y/o SnO₂ en una proporción de como máximo un 4 % en peso.
- 20 **13.** Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 12, **caracterizado por que** la fusión de los compuestos mezclados se realiza a una temperatura de entre 1.350 y 1.500 °C en condiciones reductoras y/o el recocido a una temperatura de entre 400 y 550 °C, preferentemente de entre 440 y 520 °C, durante un periodo de entre una y 40 horas.

Fig. 1

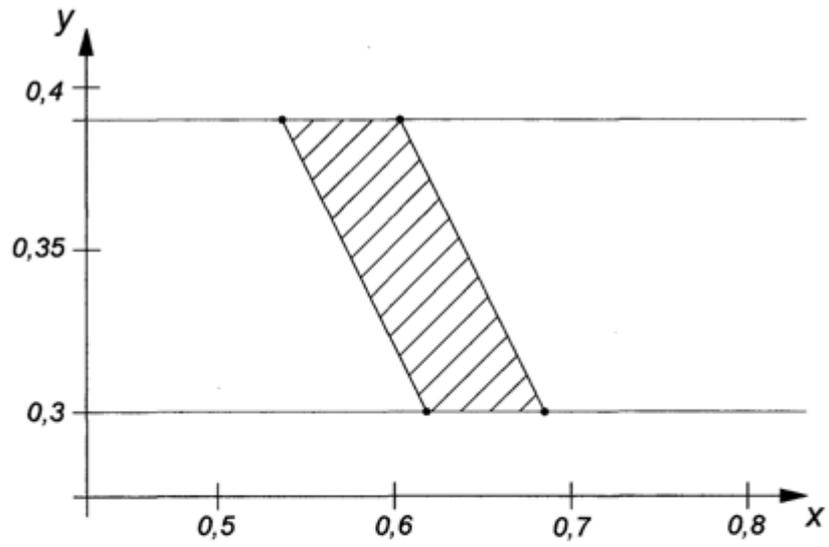


Fig. 2

