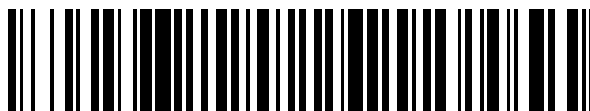


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 016**

51 Int. Cl.:

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 3/078 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2006** **PCT/US2006/027830**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.02.2007** **WO07018981**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2006** **E 06787697 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019** **EP 1910238**

54 Título: **Composición para mejorar el refinado de vidrio flotado**

30 Prioridad:

04.08.2005 US 196477

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

01.10.2019

73 Titular/es:

GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)

2300 Harmon Road

Auburn Hills MI 48326, US

72 Inventor/es:

LANDA, LEONID, M.;

LANDA, KSENIA, A.;

HULME, RICHARD;

THOMSEN, SCOTT, V. y

LONGOBADO, ANTHONY, V.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 726 016 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición para mejorar el refinado de vidrio flotado

Esta invención se refiere a una composición de vidrio sílico-sodo-cálcico para la fabricación en una línea de flotado que tenga una velocidad de refinado más rápida debido a la introducción de óxidos de metales alcalinos tales como BaO, ZnO y SrO en una cantidad de 1-4 % en total. Estos óxidos sustituyen parte o todo el MgO en la composición de vidrio de base, lo que disminuye el contenido total de MgO en la composición de vidrio a 2 % o menos. El vidrio puede tener una viscosidad inferior a altas temperaturas, de manera que el refinado de la masa fundida se produce más rápido en el proceso de fabricación en una línea de flotado. Dichas composiciones de vidrio son útiles, por ejemplo, y sin limitación, en aplicaciones arquitectónicas, vehiculares y/o para ventanas de vidrio residenciales.

Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a composiciones de vidrio flotado que tienen características de refinado y/o de fusión mejoradas. En un proceso en una línea de flotado convencional, las cargas de materiales de vidrio se calientan en un horno o fundidor para conformar un vidrio fundido. El vidrio fundido se vierte sobre un baño de estaño fundido (baño de estaño), en donde se conforma el vidrio fundido y se enfría continuamente para conformar una lámina continua de vidrio flotado. La lámina continua de vidrio flotado se enfría y se corta para conformar artículos de vidrio sólidos, tales como láminas de vidrio planas. Para el vidrio flotado, la mezcla suele incluir hidróxido de sodio, cal y sílice para conformar un vidrio plano sílico-sodo-cálcico.

Las propiedades de la composición de vidrio pueden definirse sobre la base de sus características de temperatura y viscosidad. Por ejemplo, la temperatura de fusión de un vidrio suele definirse como la temperatura a la que el vidrio tiene una viscosidad de 100 poises, a menudo denominada temperatura del logaritmo de viscosidad 2.

Existe un equilibrio entre la producción de vidrio y el coste de fabricación. En particular, es deseable aumentar la velocidad de producción de vidrio pero, al mismo tiempo, también es deseable reducir los costes de producción. Algunos fabricantes de vidrio hacen funcionar sus hornos de vidrio a temperaturas y rendimiento cada vez más altos para cumplir con una mayor demanda de vidrio. Sin embargo, cuanto más carga de vidrio se procesa más combustible se necesita para fundir las mayores cantidades de carga de vidrio, lo que aumenta los costes de producción y disminuye la eficiencia térmica.

Alguna técnica anterior ha intentado resolver estos problemas. Por ejemplo, la patente US-6.797.658 describe la disminución de la cantidad de MgO en la composición de 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 de conformación del vidrio puede reducirse de esta manera. Véanse también las patentes US-6.878.652 (disminución del MgO y aumento del CaO en la misma cantidad) y US-5.071.796. Sin embargo, estas composiciones son problemáticas por numerosas razones y no proporcionan los mejores resultados.

JP 02-221137 A describe una composición de vidrio que permite un moldeo fácil de superficies curvas que tienen formas intrincadas limitando el contenido de SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, CaO, Na₂O, K₂O y especificando la diferencia de temperatura entre un punto de reblandecimiento y un punto de enfriamiento lento hasta una temperatura específica o inferior.

En vista de lo anterior, resultará evidente que existe la necesidad en la técnica de una composición de vidrio sílico-sodo-cálcico que pueda lograr un punto de fusión más bajo y/o temperatura(s) de conformación más baja(s), y/o una temperatura de líquidos más baja. En determinados casos ilustrativos sería deseable proporcionar una composición de vidrio que sea capaz de tener una viscosidad inferior a altas temperaturas de manera que el refinado de la masa fundida se produzca más rápido en el proceso de fabricación en la línea de flotado, y/o un método de fabricación de dicho vidrio.

Sumario de realizaciones ilustrativas de la invención

La invención se define en la reivindicación independiente 1. De aquí en adelante, las partes de la descripción que se refieren a realizaciones que no están cubiertas por las reivindicaciones no se presentan como realizaciones de la invención, sino como técnica anterior o ejemplos útiles para comprender la invención.

Algunas realizaciones ilustrativas de esta invención se refieren a una composición de vidrio sílico-sodo-cálcico para la fabricación en una línea de flotado que tenga una velocidad de refinado más rápida debido a la introducción de óxidos de metales alcalinos tales como BaO, ZnO y SrO en una cantidad de 1-4 % en total. Estos óxidos sustituyen parte o todo el MgO en la composición de vidrio de base, lo que disminuye el contenido total de MgO en la composición de vidrio a 2 % o menos. El vidrio puede tener una viscosidad inferior a altas temperaturas, de manera que el refinado de la masa fundida se produce más rápido en el proceso de fabricación en una línea de flotado. Dichas composiciones de vidrio son útiles, por ejemplo, y sin limitación, en aplicaciones arquitectónicas, vehiculares y/o para ventanas de vidrio residenciales.

En ciertas realizaciones ilustrativas, cada uno de SrO, BaO y ZnO se proporciona en la carga de vidrio en una cantidad de al menos aproximadamente 0,5 % (con mayor preferencia de al menos aproximadamente 0,75 % y con máxima preferencia de al menos aproximadamente 1 %) y en el producto de vidrio resultante final, sin que el

total de todos estos materiales exceda 4 % en peso en la carga de vidrio y/o producto de vidrio final. En otros ejemplos comparativos, solo dos de estos materiales pueden usarse en la carga de vidrio y el producto de vidrio final, en las mismas cantidades mencionadas anteriormente.

5 Descripción detallada de determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención

Los vidrios grises según diferentes realizaciones de esta invención pueden usarse, por ejemplo, como ventanas en la industria automotriz (p. ej., parabrisas, lunetas traseras, cristales laterales, etc.), en aplicaciones arquitectónicas y/o en otras aplicaciones adecuadas.

Algunos vidrios según esta invención utilizan vidrio sílico-sodo-cálcico como su composición/vidrio de base, al que se añaden ciertos ingredientes que se proporcionan para hacer que el vidrio tenga una viscosidad más baja a altas temperaturas, de manera que el refinado de la masa fundida se realice más rápido. En particular, se ha descubierto, sorprendentemente, que la adición de BaO, ZnO y SrO en la carga de vidrio (y en el producto de vidrio final) en una cantidad suficiente que no supere 4 % en peso en la carga y/o el vidrio, al tiempo que se reduce simultáneamente la cantidad de MgO en la carga de vidrio y/o el vidrio en una cantidad similar, hace que el cristal tenga una viscosidad más baja a altas temperaturas, de manera que el fundido se produce más rápido en el proceso de fabricación en la línea de flotado.

En ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, las propiedades objetivo son menor viscosidad y mayor dilatación térmica en comparación con el vidrio flotado normal, es decir, un intervalo del coeficiente de dilatación térmica lineal de $\alpha = (9,6 \text{ a } 10,4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

En ciertas realizaciones ilustrativas, cada uno de SrO, BaO y ZnO se proporciona en la carga de vidrio y/o vidrio final en una cantidad de al menos aproximadamente 0,5 % (con mayor preferencia de al menos aproximadamente 0,75 % y con máxima preferencia de al menos aproximadamente 1 %), sin que el total de todos estos materiales exceda 4 % en peso en la carga de vidrio y/o vidrio final. En otros ejemplos comparativos, solo dos de estos materiales pueden usarse en la carga de vidrio y el producto de vidrio final, en las mismas cantidades mencionadas anteriormente. Por ejemplo, en un ejemplo comparativo, el SrO y el ZnO pueden proporcionarse en la carga de vidrio y/o vidrio final en cantidades de al menos aproximadamente 0,5 % (con mayor preferencia de al menos aproximadamente 0,75 % y con máxima preferencia de al menos aproximadamente 1 % cada uno), sin que el total de estos dos materiales exceda 4 % en peso en la carga de vidrio y/o vidrio final. Como otro ejemplo comparativo, el SrO y el BaO se pueden usar como los dos materiales de óxido de metales alcalinotérreos.

También es posible que solamente uno de estos óxidos de metales alcalinotérreos se proporcione en una cantidad de aproximadamente 1-4 % en ciertas realizaciones comparativas.

Esta patente se refiere a BaO, ZnO y SrO. Sin embargo, el uso de estos términos no significa que las estequiometrías de estos materiales estén limitadas a la misma cantidad de cada elemento. En su lugar, se pretende que estos términos incluyan, en la presente memoria, cualquier estequiometría adecuada de estos materiales. Como ejemplo, "SrO" no se limita a una relación de uno a uno de Sr (estroncio) a O (oxígeno). Como otro ejemplo, "BaO" no se limita a una relación de uno a uno de Ba (bario) a O (oxígeno). Asimismo, "ZnO" no se limita a una relación de uno a uno de Zn (cinc) a O (oxígeno).

Un ejemplo de vidrio sílico-sodo-cálcico según determinadas realizaciones de esta invención, en base al porcentaje en peso, incluye los siguientes ingredientes:

Tabla 1: Ejemplo Vidrio de base

Ingrediente	% en peso
SiO ₂	67 - 75 %
Na ₂ O	10 — 20 %
CaO	5-15 %
MgO	0-3 %
Al ₂ O ₃	0 — 7 %
K ₂ O	0 — 7 %

También se pueden incluir otros ingredientes minoritarios, incluidos diferentes coadyuvantes del refinado, tales como torta de sal, agua cristalina y/o similares en el vidrio de base. En determinadas realizaciones, por ejemplo, el vidrio de la presente memoria puede fabricarse a partir de cargas de materias primas como arena de sílice, ceniza de sosa, dolomita, caliza, con el uso de torta de sal (SO₃) como agente de refinado. También pueden utilizarse agente(s) reductor(es) tales como Si (metálico) (Si), monóxido de silicio (SiO), sacarosa y/o carbono. En algunos casos, los vidrios sílico-sodo-cálcicos de la presente memoria incluyen en peso de aproximadamente 10-15 % de Na₂O y de aproximadamente 6-12 % de CaO. Aunque se prefiere un vidrio sílico-sodo-cálcico descrito anteriormente, en ciertas realizaciones de esta invención, esta invención no se limita a este.

Según esta invención, además de los materiales del vidrio de base enumerados anteriormente, se incluye BaO, ZnO y SrO en el vidrio de base para disminuir la viscosidad del vidrio a altas temperaturas, de manera que el refinado de la masa fundida se produzca más rápido. Mientras este (estos) material(es) se añade(n) al vidrio de base, la cantidad de MgO en el vidrio de base se reduce simultáneamente. En particular, se ha descubierto que los mejores resultados se obtienen cuando la cantidad total de MgO en el vidrio final (y en la carga de vidrio) no supera 2 % (en peso). En otras palabras, el BaO, ZnO y SrO sustituye al MgO en el vidrio.

A título ilustrativo únicamente, se proporcionan los siguientes intervalos enumerados en los ejemplos hipotéticos para los materiales antes mencionados BaO, ZnO y SrO en la carga de vidrio y el vidrio resultante (además de los materiales de base enumerados en la Tabla 1 anterior).

	<i>Tabla 2: Intervalos ilustrativos</i>		
	SrO	ZnO	BaO
Ejemplo 1	1 %	1 %	1 %
Ejemplo 2	1,25 %	1,25 %	1,25 %
Ejemplo 3	1-4 %	0	0
Ejemplo 4	0	1-4 %	0
Ejemplo 5	0	0	1-4 %
Ejemplo 6	1-2 %	1-2 %	0
Ejemplo 7	0,5-3 %	0,5-3 %	0
Ejemplo 8	1-2 %	0	1-2 %
Ejemplo 9	0,5 %	0,5 %	1 %
Ejemplo 10	0,75 %	2 %	0

Los Ejemplos 1, 2 y 9 son según la invención. Los Ejemplos 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 10 son ejemplos comparativos.

Además de los materiales de vidrio de base descritos anteriormente (que incluyen los óxidos de metales alcalinotérreos enumerados anteriormente), la carga de vidrio y/o el vidrio final pueden incluir una parte de colorante que incluya material(es), tales como hierro, erbio, cobalto, selenio y/o similares. En ciertas realizaciones ilustrativas de esta invención, la cantidad total de hierro en el vidrio puede ser de aproximadamente 0,2 a 1,2 %, con mayor preferencia de aproximadamente 0,3 a 0,8 %. La cantidad total de hierro presente en el vidrio y, por lo tanto, en la parte de colorante del mismo, se expresa, en la presente memoria, en términos de Fe_2O_3 según la práctica estándar. Esto, sin embargo, no implica que todo el hierro esté realmente en forma de Fe_2O_3 . Asimismo, la cantidad de hierro en estado ferroso se indica, en la presente memoria, como FeO, aunque puede que no todo el hierro en estado ferroso en el vidrio esté en la forma de FeO. La proporción del hierro total en el estado ferroso (es decir, FeO) se utiliza para determinar el estado de redox del vidrio (es decir, redox del vidrio), que se expresa como la relación de $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 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). Por lo tanto, en la presente memoria, Fe_2O_3 significa hierro total y FeO significa hierro en estado ferroso. El hierro en estado ferroso (Fe^{2+} ; FeO) es un colorante azul-verdoso, mientras que el hierro en el estado férrico (Fe^{3+}) es un colorante amarillo-verdoso. Según ciertas realizaciones de esta invención, la parte de colorante de la composición de vidrio de la presente memoria se caracteriza por un valor de redox del vidrio (es decir, $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) de aproximadamente 0,15 a 0,35.

En ciertas realizaciones ilustrativas de la presente memoria, los vidrios pueden caracterizarse por una o más de las características ópticas indicadas a continuación, medidas en un espesor nominal de 1-6 mm, con mayor preferencia de aproximadamente 3-4 mm (se puede utilizar aproximadamente 3 o 4 mm como espesor de referencia en algunas realizaciones ilustrativas no limitadoras, o se puede utilizar un vidrio de aproximadamente 5,562 mm (0,219 pulgadas) de espesor). Los valores de color son transmisivos, según el diagrama de color CIE x/y conocido.

	<i>Tabla 3: Características ópticas ilustrativas</i>		
Característica	Preferida	Más preferida	Máxima preferencia
TL (transmitancia visible):	8-90 %	60-90 %	70-85 %
Longitud de onda dominante (λ):	400-600 nm	n/a	n/a

Una vez ofrecida la descripción anterior, el experto en la técnica deducirá muchas otras características, modificaciones y mejoras. Dichas características, modificaciones y mejoras se consideran por tanto parte de la presente invención, cuyo alcance debe determinarse mediante las siguientes reivindicaciones:

REIVINDICACIONES

1. Un vidrio flotado que comprende: una parte de vidrio de base que comprende:

Ingrediente	% en peso
SiO ₂	67-75 % en peso
Na ₂ O	10 - 20 % en peso
CaO	5-15 % en peso
Al ₂ O ₃	0-7 % en peso
K ₂ O	0-7 % en peso

- 5 y en donde el vidrio además comprende cada uno de SrO, ZnO y BaO, en donde la suma total del SrO, ZnO y BaO en el vidrio es de 1-4 % en peso, y en donde el vidrio contiene no más de 2,0 % en peso de MgO, para reducir la viscosidad a altas temperaturas de modo que el refinado se produzca más rápido.
- 10 2. El vidrio flotado de la reivindicación 1, en donde el vidrio además comprende más de 1 % en peso de SrO, y en donde el vidrio además comprende más de 0,5 % en peso de ZnO y/o más de 0,5 % en peso de BaO.
3. El vidrio flotado de la reivindicación 1, en donde el vidrio comprende más de 0,5 % en peso de SrO.
- 15 4. El vidrio flotado de la reivindicación 1, en donde el vidrio comprende más de 1 % en peso de SrO.
5. El vidrio flotado de la reivindicación 1, en donde el vidrio comprende más de 0,5 % en peso de ZnO y/o más de 0,5 % en peso de BaO.