

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 650**

51 Int. Cl.:

C03C 3/076 (2006.01)

C03C 3/078 (2006.01)

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 4/02 (2006.01)

C03C 4/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2007 PCT/US2007/025731**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2009 WO09032006**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2007 E 07867788 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 2193103**

54 Título: **Composición de vidrio gris**

30 Prioridad:

04.09.2007 US 896606

05.11.2007 US 979557

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

20.02.2020

73 Titular/es:

GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)

2300 Harmon Road

Auburn Hills MI 48326, US

72 Inventor/es:

HULME, RICHARD y

THOMSEN, SCOTT, V.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 743 650 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 de vidrio gris

5 Esta invención se refiere a composiciones de vidrio gris. Más particularmente, esta invención se refiere a composiciones de vidrio gris neutro que son capaces de lograr una alta transmitancia de luz en el intervalo visible y propiedades solares aceptables (p. ej., transmisión IR reducida y % de TS aceptable). Dichas composiciones de vidrio son útiles, a modo de ejemplo no limitativo, en lunas para automóviles (p. ej., parabrisas, lunas laterales, lunas traseras y techos solares) y/o en aplicaciones de ventanas arquitectónicas/residenciales.

10

Antecedentes de la invención

15 El vidrio de color gris se prefiere en ciertas aplicaciones arquitectónicas, por ejemplo donde el vidrio cuando se utiliza en aplicaciones de ventanas, protege a los ocupantes o el interior de un edificio frente a las condiciones solares ambientales. De forma adicional, durante varios años, la industria automotriz ha preferido que el vidrio tenga un color gris para las aplicaciones de lunas de automóviles. Al mismo tiempo, también se prefiere que se minimice la transmisión en el intervalo IR (infrarrojo) del espectro de luz. Es difícil aunar en un vidrio comercialmente aceptable un color gris deseable, una transmitancia visible elevada (p. ej., del 55 % o superior) y una transmitancia IR reducida.

20 Se dice que una ventana de vidrio u otro artículo de vidrio tiene el color "gris" deseable cuando tiene una longitud de onda dominante desde 435 nm a 570 nm, más preferiblemente desde 470 a 555 nm, y con la máxima preferencia desde aproximadamente 480 a 500 nm. Además, el vidrio gris tiene preferiblemente una pureza de excitación (Pe) inferior o igual a aproximadamente el 5,0 %.

25 Si bien frecuentemente se prefiere el vidrio que tiene un color "gris", como se ha explicado anteriormente, en ocasiones existe también la necesidad o el deseo de conseguir determinados niveles de transmisión de luz, definidos convencionalmente de la siguiente manera:

30 Lta como transmisión de luz visible,

UV como transmisión de luz ultravioleta, y

IR como transmisión de luz infrarroja.

35 Cuando se miden las características mencionadas anteriormente se utilizan típicamente intervalos de espesor de vidrio de aproximadamente 1-7 mm, más preferiblemente de aproximadamente 3-4 mm. Estos intervalos de espesor son generalmente reconocidos como espesores convencionales para las láminas de vidrio fabricadas mediante el proceso de vidrio flotado, así como también intervalos de espesor reconocidos en la industria automotriz.

40 Determinados vidrios flotados verdes de control solar conocidos se formulan con el fin de lograr características solares deseables debido en gran parte al uso de grandes cantidades de hierro total. Desafortunadamente, la coloración verde de estos vidrios no siempre armoniza bien con ciertas pinturas exteriores para automóviles y en ocasiones afecta al interior del vehículo cuando se observa a través del vidrio, y no siempre es deseable una gran cantidad de hierro para el tratamiento del vidrio.

45 El documento US-5.837.629 se refiere a una composición de vidrio sílico-sodo-cálcico apta para la fabricación de ventanas de vidrio. Como aditivos para una composición de vidrio de base se utiliza Fe_2O_3 , FeO, CoO, Cr_2O_3 , Se y Ce_2O_3 . Además, se puede añadir óxido de titanio hasta el 1 % del peso, y la composición de vidrio tiene una relación de $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ inferior a 0,8.

50 El documento EP 0 682 646 B1 se refiere a composiciones de vidrio sílico-sodo-cálcico con absorción infrarroja y ultravioleta para su uso en acristalamientos. En particular, se utilizan los aditivos Fe_2O_3 , FeO, Se, Co_3O_4 , Nd_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 y V_2O_5 . Además, en principio, Fe_2O_3 puede estar en el intervalo de 0,25-1,75 en peso, la cantidad de TiO_2 es al menos 1,5 veces la cantidad de Se, el Se puede ser de hasta 50 ppm y el CoO_4 puede ser de hasta 200 ppm.

55 El documento DE 196 36 300 A1 se refiere a composiciones de vidrio sílico-sodo-cálcico gris claro, aptas para la industria automotriz y para fines arquitectónicos. Como aditivos se utilizan Fe_2O_3 , FeO, CO y Se.

60 El documento US-6.114.264 se refiere a composiciones de vidrio gris para su uso como parabrisas o lunas de puertas delanteras. Como colorantes se utilizan Fe_2O_3 , FeO, CoO, Se y NiO. Varios ejemplos en las tablas 1, 2 y 3 de este documento muestran composiciones ilustrativas de estos colorantes. Además, también puede utilizarse TiO_2 .

65 El documento FR 2 672 587 A se refiere a vidrios para vehículos. Como colorantes se utilizan CeO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO, CoO, NiO y Se. También puede utilizarse TiO_2 . Además, la relación de $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ es de entre 0,23 y 0,35.

El documento US-3.723.142 se refiere a vidrios gris neutro. Como colorantes se utilizan Fe_2O_3 , CoO , NiO y Se . También puede utilizarse TiO_2 .

5 El documento GB 2 252 973 A se refiere a acristalamientos para un vehículo a motor. Como aditivos a una porción de vidrio de base se utilizan Fe_2O_3 , SO_3 , Co_3O_4 y Se .

El documento US-3.296.004 se refiere a un vidrio de color marrón neutro que absorbe el calor. Como colorantes se utilizan Fe_2O_3 , CoO , Se y TiO_2 .

10 El documento JP 52 102310 A se refiere a composiciones de vidrio. Como aditivos a una porción de vidrio de base se utilizan Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO y Se . También se puede utilizar TiO_2 .

15 La patente US-6.235.666 describe una composición de vidrio gris capaz de lograr buenas características de rendimiento solar, incluyendo el color gris deseable. En particular, la patente US-6.235.666 describe un vidrio gris con una porción colorante que incluye un 0,5-0,8 % de hierro total (expresado como Fe_2O_3), un 0,5-3,0 % de Er_2O_3 y un 0,0-1,0 % de TiO_2 . Aunque se trata de un vidrio excelente, a veces no es deseable, ya que requiere mucha cantidad del costoso óxido de erbio. (Er_2O_3). Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de un vidrio gris que pueda lograr el color gris deseado junto con propiedades aceptables de rendimiento solar, sin que sea necesario utilizar demasiado erbio.

20 La patente US-7.135.425 también describe una composición de vidrio gris. El ejemplo 1 de la patente anterior incluye un 0,28 % de hierro total (expresado como Fe_2O_3), un 0,18 % de óxido de erbio, 3 ppm de Se , 19 ppm de óxido de cobalto, un 0,145 % de FeO y un redox del vidrio de 0,5, con lo que se consigue una transmisión visible de aproximadamente el 70,5 %, una transmitancia IR (% de IR) de aproximadamente 40,3 y una transmitancia solar total (% de TS) de aproximadamente 53,07. La patente citada explica que la absorción IR se consigue utilizando un redox del vidrio elevado, concretamente de al menos 0,35, y preferiblemente de al menos 0,46 (p. ej., véase la columna 4, líneas 60-66). Desafortunadamente, si bien dichos vidrios de la citada patente logran un buen color y son aceptables en muchos aspectos, no resultan deseables en el sentido de que requieren valores redox del vidrio muy elevados (es decir, un redox del vidrio mayor que 0,35, preferiblemente de al menos 0,46). Tales valores altos de redox del vidrio no resultan deseables en el sentido de que pueden producir una coloración azul que impida conseguir un verdadero color gris. La patente citada utiliza el costoso elemento erbio para compensar este efecto. Además, tales valores altos de redox del vidrio no resultan deseables porque requieren una compensación especial durante la fabricación del vidrio, tal como la compensación de la atmósfera del horno y/o las adiciones de refinado significativas a la mezcla de carga, como apreciarán los expertos en la técnica.

35 La patente US-5.364.820 describe un vidrio gris neutro. El ejemplo 1 de la citada patente incluye, por ejemplo, un 0,403 % de hierro total (expresado como Fe_2O_3), un 0,41 % de óxido de cerio, un 0,31 % de óxido de titanio, 23,2 ppm de CoO , 7,6 ppm de Se y un redox del vidrio de 0,243. Este ejemplo de la citada patente tiene una transmisión visible del 70,3 %, una transmisión solar total (% de TS) del 60,4 % y una transmisión infrarroja (IR) (% de IR) del 59 %. Desafortunadamente, este ejemplo de la citada patente no resulta deseable debido a la muy elevada transmitancia IR (% de IR) y también a la muy elevada cantidad del costoso óxido de cerio que requiere. En particular, con frecuencia no resulta deseable permitir tal cantidad de radiación IR a través del vidrio, y tampoco es deseable que se necesite tal cantidad del costoso óxido de cerio.

45 En vista de lo anterior, es evidente que existe la necesidad en la técnica de una nueva composición de vidrio que supere uno o varios de los problemas anteriores al tiempo que logra el color gris deseado y la(s) propiedad(es) de gestión solar deseada(s) (p. ej., la funcionalidad de bloqueo IR) de la industria concreta en la que se va a utilizar.

Resumen de realizaciones ilustrativas de la invención

50 La invención se define en la reivindicación independiente 1. De aquí en adelante, las partes de la descripción y los dibujos 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.

55 Una realización ilustrativa de esta invención proporciona un vidrio gris que tiene una longitud de onda dominante desde 480-500 nm y características de rendimiento solar aceptables. El vidrio incluye una porción colorante que tiene desde un 0,23 a un 0,33 % de hierro total (expresado como Fe_2O_3); un redox del vidrio desde aproximadamente 0,18 a 0,25; de aproximadamente 3 a 8 ppm de Se ; de aproximadamente 0,0035 a 0,0050 % de óxido de cobalto; y de 0,05 a 0,6 % de óxido de titanio.

60 El vidrio está sustancialmente libre de óxido de erbio y de óxido de cerio.

En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, el tinte verdoso del óxido de hierro se compensa con la coloración de la mezcla de selenio y óxido de cobalto. Además, la baja redox del vidrio permite que la fabricación del vidrio se realice sin o con una necesidad reducida de compensación especial de la atmósfera de horno y/o las adiciones de refinado a la mezcla de carga.

65

ES 2 743 650 T3

Las composiciones de vidrio antes mencionadas permiten conseguir sorprendentemente una alta transmisión visible junto con una buena funcionalidad de bloqueo IR. Por ejemplo, en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, el vidrio tiene, junto con la alta transmisión visible antes mencionada, un % de IR de aproximadamente 38-45 % con el fin de proporcionar un vidrio de color gris (posiblemente con un tono azul) con bajas propiedades de transmisión IR y baja ganancia de calor solar al tiempo que mantiene una alta transmitancia visible.

En determinadas realizaciones ilustrativas comparativas se proporciona un vidrio gris que comprende:

una porción de vidrio de base que comprende:

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

y una porción colorante que consiste esencialmente en o que comprende:

hierro total (expresado como Fe ₂ O ₃)	del 0,20 al 0,40 %
selenio de	2-20 ppm
óxido de cobalto del	0,0025 al 0,0060 %
óxido de titanio del	0 al 1,0 %

en donde el vidrio gris tiene un valor redox (FeO/Fe₂O₃) no superior a 0,30, una transmitancia visible (Lta) de al menos el 55 %, una longitud de onda dominante en el intervalo de 470 nm a 555 nm, una pureza de excitación (Pe) no superior al 5,0 % y una transmitancia IR (% de IR) no superior al 55 %.

En determinadas realizaciones ilustrativas comparativas, se proporciona un vidrio gris que comprende: una porción de vidrio de base que comprende:

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

y una porción colorante que consiste esencialmente en o que comprende:

hierro total (expresado como Fe ₂ O ₃)	0,20 al 0,40 %
selenio	0,0002 al 0,0020 %
óxido de cobalto	0,0025 al 0,0060 %
óxido de titanio	0 al 1,0 %

en donde el vidrio gris tiene un valor redox (FeO/Fe₃O₃) no superior a 0,27, una transmitancia visible (Lta) de al menos el 55 %, una longitud de onda dominante en el intervalo de 470 nm a 555 nm, una pureza de excitación (Pe) no superior al 5,0 % y una transmitancia IR (% de IR) no superior al 55 %.

Descripción detallada de determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención

Los vidrios grises según diferentes realizaciones de esta invención pueden usarse, por ejemplo, como ventanas para aplicaciones de vidrio arquitectónico, ventanas para la industria automotriz y/u otras aplicaciones adecuadas.

5 Determinados vidrios según esta invención utilizan vidrio sílico-sodo-cálcico como composición de base/vidrio, a los que se añaden determinados ingredientes que conforman una porción colorante única. Un ejemplo de vidrio sílico-sodo-cálcico según determinadas realizaciones de esta invención, en base al porcentaje en peso, incluye los siguientes ingredientes:

10 Tabla 1: Ejemplo de vidrio de base

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

15 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. Preferiblemente, los vidrios de base sílico-sodo-cálcicos de la presente descripción incluyen, en peso, de aproximadamente el 10-15 % de Na₂O y de aproximadamente el 6-12 % de CaO.

20 Según la presente invención, al vidrio de base (p. ej., véase la tabla 1 anterior) se añade una porción colorante que provoca que el vidrio resultante sea de color gris (véase la longitud de onda dominante descrita en la presente descripción) y que consiga las propiedades de gestión solar deseadas (p. ej., transmisión IR reducida junto con una alta transmisión visible). En determinadas realizaciones ilustrativas, el vidrio incluye una porción colorante de o que incluye de un 0,23 a un 0,33 % de hierro total (expresado como Fe₂O₃); un redox del vidrio de 0,18 a 0,25 o de 0,18 a 0,24; de aproximadamente 3 a 8 ppm de Se; de 35 a 50 ppm de óxido de cobalto; y de 0,05 a 0,60 % de óxido de titanio.

25 El vidrio está sustancialmente libre de óxido de erbio y óxido de cerio y preferiblemente libre de óxido de níquel. En determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención, el tinte verdoso del óxido de hierro se compensa con la coloración de la mezcla de selenio y óxido de cobalto. Además, la baja redox del vidrio permite que la fabricación del vidrio se realice sin o con una necesidad reducida de compensación especial de la atmósfera de horno y/o las adiciones de refinado a la mezcla de carga.

30 En determinadas realizaciones ilustrativas comparativas, la porción colorante del vidrio (o el vidrio en sí) está sustancialmente libre de uno, de dos o de los tres elementos siguientes: óxido de erbio, óxido de níquel y óxido de cerio. Particularmente, en determinadas realizaciones ilustrativas comparativas, la porción colorante incluye no más de aproximadamente el 0,010 %, más preferiblemente no más de aproximadamente el 0,005 % y, con la máxima preferencia, no más de aproximadamente el 0,001 % o el 0 % de cada uno de los elementos siguientes: óxido de erbio, óxido de níquel y óxido de cerio. Las cantidades de trazas de óxido de níquel, posiblemente superiores a estos valores, tienen más probabilidades de estar presentes en los vidrios según determinadas realizaciones ilustrativas comparativas de esta invención que el óxido de cerio y el óxido de erbio, que están presentes al 0 % según la invención.

35 Las porciones de colorante en diferentes realizaciones de esta invención y ejemplos comparativos pueden comprender los materiales de la siguiente tabla 2, o bien pueden consistir prácticamente de los materiales de la siguiente tabla 2.

45 Tabla 2: Ejemplo de porción colorante

Ingrediente	Ejemplo comparativo I	Ejemplo comparativo II	Inventión
Hierro total (expresado como Fe ₂ O ₃):	0,20 al 0,40 %	0,23 al 0,35 %	0,23 al 0,33 %
Selenio (Se):	2-20 ppm	3-12 ppm	3-8 ppm
Óxido de cobalto (p. ej., Co ₃ O ₄):	0,0025-0,0060 %	0,0030-0,0055 %	0,0035-0,0050 %
Óxido de titanio (p. ej., TiO ₂):	0 al 1,0 %	0 al 0,75 %	0,05 al 0,60 %
% de FeO (% en peso espectral):	0,04 al 0,11 %	0,04 al 0,10 %	0,05 al 0,09 %
Redox del vidrio (FeO/Fe ₂ O ₃):	<= 0,30	0,18 a 0,30	0,18 a 0,25

Óxido de cerio (p. ej., Ce ₂ O ₃):	<= 0,010 o 0,005	<= 0,001	0
Óxido de erbio (p. ej., Er ₂ O ₃):	<= 0,010 o 0,005	<= 0,001	0

5 Sin embargo, debe apreciarse que en el vidrio pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros materiales (p. ej., coadyuvantes del refinado, coadyuvantes de fusión y/o impurezas), tales como cromo, manganeso, molibdeno, estaño, cloro, zinc, circonio, Si, azufre, flúor, litio y estroncio, sin por ello desviarse del/los propósito(s) y/o del/los objetivo(s) de la presente invención.

10 La porción colorante antes mencionada permite conseguir un color gris y conservar al mismo tiempo propiedades de rendimiento solar satisfactorias, incluyendo una alta transmisión visible junto con una baja radiación IR (infrarroja) y propiedades solares totales aceptables.

15 En determinadas realizaciones ilustrativas de la presente descripción, los vidrios se pueden caracterizar por una o varias de las características ópticas que se exponen a continuación cuando se miden en un grosor nominal desde 1-7 mm, más preferiblemente desde aproximadamente 3-7 mm (aproximadamente 5, 6 o 7 mm pueden tomarse como espesor de referencia en determinadas realizaciones ilustrativas no limitativas). En la tabla 3, los valores de color a*, b* y L* son conforme al iluminante D65, observador a 10 grados, como se conoce en la técnica. Obsérvese que el % de UV se determinó conforme a ISO 9050, AM1.5. El % de IR se midió para 800-2100 nm.

Tabla 3: Características ópticas ilustrativas

Característica	Ejemplo comparativo I	Ejemplo comparativo II	Inventción
L _{ta} (transmitancia visible):	>= 55 %	>= 59 %	59-66 %
IR _{transmisión} (% de IR):	36-55 %	38-50 %	38-45 %
UV _{transmisión} (% de UV):	25-35 %	25-32 %	27-30 %
% de TS (solar total):	53-59 %	54-59 %	53-58 %
Longitud de onda dominante (λ):	435-570 nm	470-555 nm	480-500 nm
Pureza de excitación (Pe):	<= 5,0	<= 4,5	<= 3,0
a* (il. D65, a 10 grados):	-1 a -4	-1,5 a -3,5	-2 a -3
b* (il. D65, a 10 grados):	+2 a -6	0 a -5	-1 a -4
L* (il. D65, a 10 grados):	79 a 87	80 a 86	82 a 85

20 El color “gris” que consiguen los vidrios según determinados ejemplos o realizaciones comparativos de esta invención depende de la longitud de onda dominante y de la pureza de excitación. El vidrio gris de la presente descripción tiene típicamente una longitud de onda dominante desde 435 nm a 570 nm y una pureza de excitación (Pe) no mayor que aproximadamente el 5,0 o el 4,5 %. Además, se puede observar a partir de lo anterior que la coloración gris deseada y la alta transmisión visible se han unido sorprendentemente a valores IR bajos.

25 La cantidad total de hierro presente en el vidrio y, por lo tanto, en la porción colorante de este, se expresa en la presente descripción como Fe₂O₃ según la práctica estándar. Esto, sin embargo, no implica que todo el hierro esté realmente en forma de Fe₂O₃. 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 estado ferroso (es decir, FeO) se utiliza para determinar el estado redox del vidrio (es decir, el redox del vidrio), que se expresa como la relación de FeO/Fe₂O₃, que es el porcentaje (%) en peso de hierro en estado ferroso (expresado como FeO) dividido por el porcentaje (%) en peso de hierro total (expresado como Fe₂O₃). Por lo tanto, en la presente descripción, Fe₂O₃ significa hierro total y FeO significa hierro en estado ferroso. El hierro en estado ferroso (Fe²⁺; FeO) es un colorante azul-verdoso, mientras que el hierro en el estado férrico (Fe³⁺) es un colorante amarillo-verdoso. Según determinadas realizaciones de esta invención, la porción colorante de la composición de vidrio de la presente descripción se caracteriza por un valor redox del vidrio (es decir, FeO/Fe₂O₃) de 0,18 a 0,25, y preferentemente de 0,18 a 0,24. Se observa que en diferentes realizaciones de esta invención puede añadirse hierro a la carga vitrificable durante el proceso de fabricación en cualquier forma adecuada (p. ej., mediante rojo y/o melite).

30 El vidrio según determinadas realizaciones de esta invención se fabrica frecuentemente mediante el conocido proceso de flotación, en el que se utiliza un baño de estaño. De este modo, los expertos en la técnica apreciarán que, como resultado de conformar el vidrio sobre estaño fundido en determinadas realizaciones ilustrativas, pequeñas cantidades de estaño o óxido de estaño pueden migrar a las áreas de superficie del vidrio en el lado que estaba en contacto con el baño de estaño durante la fabricación (es decir, típicamente, el vidrio flotado puede tener una concentración de óxido de estaño del 0,05 % o más (peso) en los primeros micrones por debajo de la superficie que estuvo en contacto con el baño de estaño).

35 En distintas realizaciones, puede haber Se (selenio) en la porción colorante, y este actúa como un colorante rosa. Si bien el selenio se combina frecuentemente con hierro como seleniuro de hierro (FeSe) en vidrio para producir el color marrón, el selenio se menciona en la porción colorante de la presente descripción como “Se”, que incluye, por ejemplo, su estado como Se así como sus otros estados en vidrio, tales como FeSe.

5 El cobalto (Co) es un colorante azul. Se cree que gran parte del cobalto en el vidrio se encuentra en el estado de óxido de Co_3O_4 . Sin embargo, también son posibles otros estados de óxido de CoO en vidrios según esta invención. Así, a menos que se indique expresamente lo contrario, los términos “óxido de cobalto”, “ CoO ” y “ Co_3O_4 ”, tal como se utilizan en la presente descripción, incluyen no solo cobalto en este/estos estado(s) de óxido en particular, sino que también incluye(n) cobalto que puede estar presente en otro(s) estado(s) de óxido o no óxido.

10 El erbio (Er) es un colorante rosa. En realizaciones de esta invención, los vidrios de la presente descripción están libres de erbio (y de óxido de erbio). Sin embargo, en otras realizaciones ilustrativas comparativas, pueden utilizarse pequeñas cantidades de erbio. En estos casos, se cree que gran parte del erbio en el vidrio se encuentra en el estado de óxido de Er_2O_3 . Sin embargo, también son posibles otros estados de óxido de erbio en vidrios. Así, a menos que se indique expresamente lo contrario, los términos “óxido de erbio” y “ Er_2O_3 ”, tal como se utilizan en la presente descripción, incluyen no solo erbio en este/estos estado(s) de óxido en particular, sino que también incluye(n) erbio que puede estar presente en otro(s) estado(s) de óxido o no óxido.

15 El óxido de titanio, que también desempeña la función de absorción UV, es un colorante opcional en determinadas realizaciones ilustrativas de esta invención. Son posibles numerosos estados de óxido de Ti. Así, a menos que se indique expresamente lo contrario, los términos “óxido de titanio” y “ TiO_2 ”, tal como se utilizan en la presente descripción, incluyen no solo Ti en este/estos estado(s) de óxido en particular, sino que también incluye(n) Ti que puede estar presente en otro(s) estado(s) de óxido o no óxido.

20 Ejemplos

25 Los vidrios de determinadas realizaciones ilustrativas se pueden fabricar a partir de ingredientes en lotes utilizando técnicas de fusión y refinado de vidrio muy conocidas, una vez proporcionado el análisis final de vidrio anterior. La torta de sal se utilizó como agente de refinado de una manera conocida. Los ejemplos de la presente descripción incluyeron las siguientes composiciones, respectivamente, en términos de % en peso del total de vidrio (a menos que se indique lo contrario). El redox de la siguiente tabla es el redox del vidrio, en oposición al redox de la carga. El % de contenido de FeO se midió espectralmente. Nótese que se proporcionaron trazas de Ba, Cr y Ni en cada ejemplo, pero no se enumeran a continuación por razones de simplicidad. No hubo óxido de cerio o óxido de erbio en ninguno de los ejemplos.

30 Tabla 4: Composiciones de vidrio de los ejemplos 1-4

Mat./Propiedad	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
SiO_2	73,29 %	72,16 %	72,51 %	71,36 %
Al_2O_3	0,366 %	0,346 %	0,353 %	0,35 %
CaO	8,41 %	8,76 %	8,73 %	9,13 %
MgO	3,82 %	4,01 %	4,01 %	4,19 %
Na_2O	13,52 %	14,05 %	13,70 %	14,21 %
K_2O	0,08 %	0,08 %	0,08 %	0,08 %
MnO	0,015 %	0,015 %	0,015 %	0,015 %
SO_3	0,174 %	0,27 %	0,287 %	0,34 %
Hierro total (Fe_2O_3):	0,291 %	0,279 %	0,289 %	0,287 %
Selenio (Se):	0,0005 %	0,0006 %	0,0007 %	0,0005 %
Óxido de cobalto (Co_3O_4):	0,0039 %	0,0044 %	0,0029 %	0,0046 %
Óxido de titanio (TiO_2):	0,027 %	0,026 %	0,026 %	0,026 %
% de FeO :	0,0624	0,0564	0,0536	0,0522 %
Redox del vidrio ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$):	0,21	0,20	0,19	0,18

35 Las características solares para los vidrios de ejemplo en un espesor de aproximadamente 4-7 mm fueron las siguientes (corregidas a 6 mm de espesor para cada ejemplo), donde L_t (transmisión visible), L^* , a^* y b^* se midieron con respecto al iluminante D65, observador a 10 grados:

Tabla 5: Características solares de los ejemplos

Propiedad	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
L_t (trans. visible, en %):	62,03	62,88	64,18	63,40
% de IR:	49,36	52,20	53,53	54,37
% de UV (IS09050 AM1.5):	29,32	31,82	27,45	30,42
% de TS:	55,67	57,78	58,4	59,1
L^* :	82,96	83,48	83,99	83,77
a^* :	-2,47	-2,79	-1,56	-3,12
b^* :	-1,27	-3,07	1,87	-3,39

ES 2 743 650 T3

Pureza de excit. (% de Pe):	2,57	4,34	1,66	4,80
Longitud de onda dom. (nm):	489	485	557	485

5 Los vidrios de ejemplo para los ejemplos 5-6 se exponen a continuación. En ninguno de estos ejemplos estuvo presente el óxido de cerio ni el óxido de erbio. Los vidrios de base de estos ejemplos fueron similares a los de los ejemplos 1-4, por lo que se exponen materiales adicionales a continuación. Los valores de color a^* y b^* se midieron con respecto a D65/10 grados.

Tabla 6: Composiciones de vidrio y características solares de los ejemplos 5-6

Mat./Propiedad	Ej. 5	Ej. 6
SO ₃	0,27 %	0,27 %
Hierro total (Fe ₂ O ₃):	0,35 %	0,32 %
Selenio (Se):	4 ppm	4 ppm
Óxido de cobalto (Co ₃ O ₄):	40 ppm	38 ppm
% de FeO:	0,081	0,078
Redox del vidrio (FeO/Fe ₂ O ₃):	0,23	0,24
Lta (trans. visible, en %):	61,82	63,24
% de IR (800-2100 nm):	40,4	41,95
a^* :	-2,61	-2,41
b^* :	-1,88	-2,26

- 10 Los términos utilizados en la presente descripción son conocidos en la técnica del vidrio. Por ejemplo, la transmitancia luminosa (Lta) (il. D65, observador a 10 grados) se entiende en la técnica, y se usa en la presente descripción según su significado conocido. Los términos y características de la transmitancia de la luz ultravioleta (% de UV), la transmitancia de la energía infrarroja (% de IR), la transmitancia solar total (% de TS), la longitud de onda dominante (DW) y la pureza de excitación (es decir, % de "pureza" o Pe) son también términos bien entendidos en la técnica, como lo son sus técnicas de medición. La longitud de onda dominante (DW) se puede calcular y medir de forma convencional según la
- 15 citada Publicación CIE 15.2 (1986) y ASTM: E 308-90. El término "longitud de onda dominante" incluye tanto la longitud de onda medida real como, cuando corresponde, su complemento calculado. La pureza de excitación (Pe o % de "pureza") se puede medir de manera convencional conforme a la Publicación CIE 15.2 (1986) y ASTM: E 308-90.
- 20 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 gris que comprende:

5 una porción de vidrio de base que comprende:

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

y una porción colorante que consiste esencialmente en:

hierro total, expresado como Fe ₂ O ₃	0,23 al 0,33 %
selenio	3 a 8 ppm
óxido de cobalto	0,0035 al 0,0050 %
óxido de titanio	0,05 al 0,6 %
% de FeO (% de peso espectral)	0,05 al 0,09 %
óxido de cerio	0 %
óxido de erbio	0 %

- 10 en donde el vidrio gris tiene
- un valor redox (FeO/Fe₂O₃) de 0,18 a 0,25;
- 15 un grosor desde 1-7 mm;
- una transmitancia visible, L_{ta}, del 59 al 66 %, medida según il. D65, observador a 10 grados;
- 20 una longitud de onda dominante en el intervalo de 480 nm a 500 nm, medida según la Publicación CIE 15.2 (1986) o ASTM: E 308-90;
- una pureza de excitación, Pe, no superior al 3,0 % medida según la Publicación CIE 15.2 (1986) o ASTM: E 308-90, y
- 25 una transmitancia IR, % de IR, en el intervalo desde el 38 al 45 % para una longitud de onda de 800 a 2100 nm.
2. El vidrio de la reivindicación 1, en donde el vidrio tiene un valor redox (FeO/Fe₂O₃) de 0,18 a 0,24.
3. El vidrio de la reivindicación 1, en donde el vidrio tiene un color caracterizado de la manera siguiente cuando se mide según il. D65, observador a 10 grados:
- 30 a* de -2 a -3
- b* de -1 a -4.
- 35 4. El vidrio de la reivindicación 1, en donde el vidrio tiene un color caracterizado de la manera siguiente cuando se mide según il. D65, observador a 10 grados:
- L* de 82 a 85.