

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 199**

51 Int. Cl.:

C03C 1/00	(2006.01)	C03B 5/235	(2006.01)
B32B 17/10	(2006.01)	F41H 5/04	(2006.01)
C03C 3/062	(2006.01)	G02B 23/00	(2006.01)
C03C 3/068	(2006.01)	C03B 5/173	(2006.01)
C03C 3/076	(2006.01)	G02B 13/14	(2006.01)
C03C 3/083	(2006.01)		
C03C 3/085	(2006.01)		
C03C 3/095	(2006.01)		
C03C 4/08	(2006.01)		
C03C 4/10	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2013 PCT/US2013/026344**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO13126282**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2013 E 13707752 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 2817267**

54 Título: **Vidrio que contiene litio con alto contenido de hierro oxidado y método de fabricación del mismo**

30 Prioridad:
24.02.2012 US 201261602909 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.03.2020

73 Titular/es:
**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:
**GOODWIN, GEORGE, B.;
ARBAB, MEHRAN;
HARRIS, CAROLINE S. y
SHELESTAK, LARRY J.**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 747 199 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 que contiene litio con alto contenido de hierro oxidado y método de fabricación del mismo

5 **Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a un vidrio que tiene un alto contenido de hierro oxidado, y a métodos para fabricar tales vidrios, y más particularmente, a un método para cambiar de una Campaña que fabrica un vidrio de alta absorción de infrarrojos, es decir, un vidrio que tiene un alto contenido de hierro reducido, a una Campaña que fabrica un vidrio de baja absorción de infrarrojos, es decir, un vidrio que tiene un contenido de hierro reducido bajo, y los vidrios fabricados de este modo. También se divulga en el presente documento un método para cambiar de una Campaña que fabrica un vidrio de baja absorción de infrarrojos, es decir, un vidrio que tiene un contenido de hierro reducido bajo, a una Campaña que fabrica un vidrio de absorción de infrarrojos alta, es decir, un vidrio que tiene un contenido de hierro reducido alto, y los vidrios fabricados de ese modo. Como se usa en el presente documento, el término "Campaña" significa fabricar una cantidad predeterminada de vidrio, por ejemplo, pero sin limitarse a una cinta de vidrio plano, que tiene un intervalo predeterminado de propiedades, por ejemplo, pero sin limitarse a propiedades ópticas y de color usando una cantidad predeterminada de materiales o ingredientes de lotes de vidrio.

20 **Discusión de la tecnología**

De particular interés en la siguiente discusión es la fabricación de vidrios que contienen litio. Como aprecian los expertos en la materia, los vidrios que contienen litio se usan generalmente como sustrato para fabricar vidrio reforzado con intercambio iónico. Un tipo de vidrio que contiene litio se divulga en la patente US-4.156.755 ("en adelante también denominada "USPN" "755"). El documento EP 2 540 682 A1 se refiere a composiciones de vidrio, que comprenden 58-65 % en peso de SiO₂, 4,6-5,4 % en peso de Li₂O, 16-20 % en peso de Al₂O₃, 8,1-9,7 % en peso de Na₂O, 2,5-5,0 % en peso de ZrO₂, 80-2000 ppm de hierro total como Fe₂O₃ y 0,01-0,3 % en peso de CeO₂. Sin embargo, no hace referencia alguna al contenido de FeO y la relación redox de estas composiciones de vidrio.

30 En general, el hierro no es un ingrediente requerido para fabricar vidrio que contenga litio para el proceso de intercambio iónico, sin embargo, pequeñas cantidades de hierro generalmente están presentes en el vidrio que contiene litio como impureza en los ingredientes del lote de vidrio, o el hierro se agrega a los materiales de lote de vidrio para proporcionar un vidrio que contiene litio que tiene las propiedades deseadas, p. ej. pero no limitado a propiedades ópticas y/o de color. El contenido total de óxido de hierro como Fe₂O₃ en vidrios comerciales depende de los requisitos del producto, pero habitualmente está en el intervalo de 50-1200 partes por millón {en lo sucesivo también denominado "PPM"} o 0,005-0,12 % del hierro total en peso basado en óxido (en lo sucesivo denominado como "porcentaje en peso" o "% en peso") para lo que se consideran composiciones de vidrio transparente. Más particularmente, la adición de hierro se puede hacer como hierro ferroso (FeO) o como hierro férrico (Fe₂O₃). Durante la fusión de los materiales de lote de vidrio, se alcanza el equilibrio entre la forma férrica de hierro (Fe⁺⁺⁺) y la forma ferrosa de hierro (Fe⁺⁺) estando aproximadamente 25-30 % en peso del hierro en forma ferrosa (Fe⁺⁺) y 70-75 % en peso del hierro en forma férrica (Fe⁺⁺⁺). El óxido férrico, Fe₂O₃, es un fuerte absorbente de radiación ultravioleta y funciona como un colorante amarillo en el vidrio, y el óxido ferroso, FeO, es un fuerte absorbente de radiación infrarroja y funciona como un colorante azul en el vidrio. De particular interés en la presente discusión es el óxido ferroso, FeO.

50 En el caso en el que una lámina de vidrio, por ejemplo, pero sin limitarse a la discusión, se calienta una lámina de vidrio que contiene litio (en lo sucesivo, también denominada "lámina de vidrio de litio"), p.ej., pero sin limitar la discusión, antes de doblar y dar forma, la composición de la lámina de vidrio de litio generalmente incluye óxido ferroso (FeO) en el intervalo de 0,02 a 0,04 % en peso, y la lámina de vidrio de litio tiene una relación redox (descrita en detalle a continuación) de 0,2 a 0,4. En el caso en el que un vidrio que contenga litio (en lo sucesivo, también denominado "vidrio de litio") se vaya a utilizar en la práctica de la invención como una ventana de visualización para equipos de infrarrojos, p.ej., pero sin limitarse a, gafas nocturnas infrarrojas, o como componentes de blindaje transparente o ventanas aeroespaciales, el óxido ferroso está preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 0,010 % en peso, y el vidrio de litio tiene una relación redox preferida en el intervalo de 0,005 a 0,10. El % en peso de óxido ferroso es mayor para que la lámina de vidrio de litio se caliente para aumentar la absorción de las longitudes de onda infrarrojas para disminuir el tiempo de calentamiento de la lámina de vidrio de litio para alcanzar las temperaturas de flexión. El porcentaje en peso del óxido ferroso es bajo para el vidrio de litio que se utilizará para una ventana de visualización para equipos infrarrojos de acuerdo con las enseñanzas de la invención para aumentar el porcentaje de transmitancia de energía infrarroja a través de la ventana de visualización.

65 Uno de los inconvenientes de pasar de una Campaña que fabrica un vidrio de litio de alta absorción de infrarrojos (en lo sucesivo también denominado "HIRA") a una Campaña que fabrica un vidrio de litio de baja absorción de infrarrojos (en lo sucesivo también denominado "LIRA") de la invención, y/o pasar de una Campaña que fabrica un vidrio de litio LIRA de la invención a una Campaña que fabrica vidrio de litio HIRA, es la cantidad de vidrio producido durante el período que comienza al final de una Campaña, por ejemplo al final de la Campaña para fabricar vidrio de

litio HIRA y al final de la próxima Campaña, p.ej., el comienzo de la campaña para fabricar vidrio de litio LIRA que cumpla con las especificaciones para vidrio de litio LIRA o vidrio de litio HIRA. El vidrio que está fuera de las especificaciones para su uso como vidrio de litio LIRA y vidrio de litio HIRA generalmente se desecha o se usa como polvo de vidrio. Los expertos en la materia ahora pueden apreciar que desechar el vidrio fabricado durante el cambio de una Campaña a otra Campaña es costoso debido al coste relativamente alto del lote de vidrio del litio y al tiempo perdido fabricando vidrio inutilizable o vidrio de mínima calidad.

Por lo tanto, es ventajoso proporcionar un método para minimizar o eliminar los inconvenientes asociados con el cambio de una Campaña que fabrica vidrio de litio HIRA utilizable o vidrio de litio LIRA utilizable a una Campaña que fabrica vidrio de litio LIRA utilizable o vidrio de litio HIRA utilizable, respectivamente.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición de vidrio como se define en la reivindicación 1 adjunta.

La invención también se refiere a un dispositivo para visualizar energía infrarroja radiada, comprendiendo el dispositivo una carcasa que tiene al menos un pasaje, teniendo el pasaje un primer extremo abierto y un segundo extremo abierto, un sistema de lentes montado dentro del pasaje para ver energía infrarroja radiada, comprendiendo la mejora:

una lente de vidrio balístico templado químicamente montada adyacente a un extremo del pasaje, comprendiendo la lente de vidrio balístico una primera superficie, una segunda superficie opuesta y un segmento de vidrio entre la primera y la segunda superficie de la lente de vidrio balístico, incluyendo el segmento de vidrio, entre otras cosas,

Componente	Intervalo
SiO ₂	60-63 % en peso
Na ₂ O	10-12 % en peso
Li ₂ O	4-5,5 % en peso
Al ₂ O ₃	17-19 % en peso
ZrO ₂	3,5-5 % en peso
(Al ₂ O ₃ + ZrO ₂)	21,5-24 % en peso
FeO	0,001-0,010 % en peso
Fe ₂ O ₃ (hierro total)	50-1200 ppm; o 0,005-0,12 % en peso;

y un oxidante seleccionado del grupo de óxido de cerio en el intervalo de más de 0 a 0,50 % en peso, óxido de manganeso en el intervalo de más de 0 a 0,75 % en peso y mezclas de los mismos, y una relación redox en el intervalo de 0,005-0,10.

Aún más, la invención se refiere a una transparencia laminada, p.ej., un parabrisas de aviones y vehículos terrestres que comprende una pluralidad de láminas de vidrio reforzadas químicamente y opcionalmente láminas de plástico, en la que las láminas de vidrio y las láminas de plástico están laminadas juntas por capas intermedias de plástico y al menos una de las láminas de vidrio tiene una composición de vidrio que incluye, entre otras cosas:

Componente	Intervalo
SiO ₂	60-63 % en peso
Na ₂ O	10-12 % en peso
Li ₂ O	4-5,5 % en peso
Al ₂ O ₃	17-19 % en peso
ZrO ₂	3,5-5 % en peso
(Al ₂ O ₃ + ZrO ₂)	21,5-24 % en peso
FeO	0,0005-0,015 % en peso
Fe ₂ O ₃ (hierro total)	50-200 ppm

y un oxidante seleccionado del grupo de óxido de cerio en el intervalo de más de 0 a 0,50 % en peso, óxido de manganeso en el intervalo de más de 0 a 0,75 % en peso y mezclas de los mismos, y una relación redox en el intervalo de 0,005-0,10.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1A y 1B son vistas en planta en sección transversal de un horno de fundición de vidrio conectado a una cámara de formación de vidrio del tipo utilizado para fabricar una banda de vidrio flotado de acuerdo con las enseñanzas de la invención.

La Figura 2 es una vista lateral en sección transversal elevada de la cámara de fusión de vidrio mostrada en la Figura 1A.

La Figura 3 es un gráfico que muestra el valor redox y el contenido aproximado de hierro ferroso (FeO) como resultado de la oxidación de FeO por diferentes cantidades de CeO₂ y MnO₂.

La Figura 4 es un gráfico que muestra la oxidación del hierro ferroso (FeO) por diferentes cantidades de CeO₂ y MnO₂.

La Figura 5 es una vista lateral en sección transversal de un alcance de visión nocturna de la invención que tiene una lente protectora fabricada de acuerdo con las enseñanzas de la invención.

5 La Figura 6 es una vista lateral elevada de una lente balística laminada o ventana que incorpora características de la invención.

Descripción de la invención

10 Tal como se usa en el presente documento, los términos espaciales o direccionales tales como "interior", "exterior", "izquierda", "derecha", "arriba", "abajo", "horizontal", "vertical" y similares, se refieren a la invención como se muestra en el dibujo de las figuras. Sin embargo, debe entenderse que la invención puede asumir diversas orientaciones alternativas y, en consecuencia, dichos términos no deben considerarse como limitativos. Además, todos los números que expresan dimensiones, características físicas, etc., utilizados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los valores numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones pueden variar dependiendo de la propiedad deseada y/o buscada por la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos dados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias. Además, debe entenderse que todos los intervalos divulgados en el presente documento abarcan cualquiera y todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, se debe considerar que un intervalo indicado de "1 a 10" incluye todos y cada uno de los subintervalos entre e incluyendo el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos comienzan con un valor mínimo de 1 o más y terminan con un valor máximo de 10 o menos, por ejemplo, 1 a 6,7, o 3,2 a 8,1, o 5,5 a 10, También, como se usa en este documento, el término "montado sobre" significa montado sobre pero no necesariamente en contacto con la superficie. Por ejemplo, un artículo o componente de un artículo "montado sobre" otro artículo o componente de un artículo no excluye la presencia de materiales entre los artículos, o entre componentes del artículo, respectivamente.

30 Antes de describir varias realizaciones no limitantes de la invención, se entiende que la invención no está limitada en su aplicación a los detalles de las realizaciones no limitantes particulares mostrados y descritos en la presente memoria ya que la invención es capaz de otras realizaciones. Además, la terminología utilizada en el presente documento para describir la invención tiene el propósito de descripción y no es de limitación. Aún más, a menos que se indique lo contrario, en la siguiente discusión los números similares se refieren a elementos similares.

35 Las realizaciones no limitantes de la invención se divulgan usando las composiciones de vidrio de litio divulgadas en la patente USPN '755, sin embargo, la invención no está limitada a las mismas, y se puede practicar la invención para cambiar de una Campaña que fabrica un vidrio de silicato de cal sodada que tiene un alto contenido de hierro oxidado, p. ej. pero sin limitarse a óxido ferroso en el intervalo de 0,02 a 0,04 % en peso, y una relación redox en el intervalo de 0,2 a 0,4, a otra Campaña que fabrica un vidrio de silicato de cal sodada que tiene un bajo contenido de hierro oxidado, p.ej., pero sin limitarse a óxido ferroso en el intervalo de 0,001 a 0,010 % en peso, y una relación redox en el intervalo de 0,005 a 0,15.

45 Como ahora se puede apreciar, se puede agregar Fe₂O₃ y/o FeO como colorante o modificador de propiedad. La cantidad total de hierro presente en los vidrios de litio divulgados en el presente documento se expresa en términos de Fe₂O₃ de acuerdo con la práctica analítica estándar, pero eso no implica que todo el hierro esté realmente en forma de Fe₂O₃. Del mismo modo, la cantidad de hierro en estado ferroso se da como FeO, aunque en realidad no esté presente en el vidrio como FeO. Para reflejar las cantidades relativas de hierro ferroso y férrico en las composiciones de vidrio divulgadas en la presente memoria, la expresión "relación redox" significará la cantidad de hierro en el estado ferroso expresada como FeO dividida por la cantidad de hierro total expresada como Fe₂O₃. Además, a menos que se indique lo contrario, la expresión "hierro total" en esta memoria descriptiva significará hierro total expresado en términos de Fe₂O₃ y el término "FeO" significará hierro en el estado ferroso expresado en términos de FeO.

55 Los intervalos de materiales o ingredientes del vidrio que contiene litio divulgados en la patente USPN '755 se enumeran en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

Componente	Intervalo	Intervalo preferido
SiO ₂	59-63 % en peso	60-63 % en peso
Na ₂ O	10-13 % en peso	10-12 % en peso
Li ₂ O	4-5,5 % en peso	4-5,5 % en peso
Al ₂ O ₃	15-23 % en peso	17-19 % en peso
ZrO ₂	2-5 % en peso	3,5-5%
(Al ₂ O ₃ + ZrO ₂)	19-25 % en peso	21,5-24 % en peso

El porcentaje en peso de todos los óxidos en el vidrio, excepto el litio, se mide utilizando espectroscopía de fluorescencia de rayos X (también conocida como "XRFS"). El porcentaje en peso de óxido de litio en el vidrio se mide por absorción atómica.

5 Se pueden incluir cantidades menores (hasta aproximadamente 5 % en peso total) de otros materiales formadores de vidrio y modificadores o colorantes de vidrio, p.ej. MgO, TiO₂, Sb₂O₃, As₂O₃, K₂O, PbO, ZnO y CaO, y sus mezclas. Como aprecian los expertos en la materia, Sb₂O₃ y como As₂O₃ son oxidantes para el proceso de estirado de láminas de vidrio, pero no son compatibles para su uso en el proceso de vidrio flotado porque las condiciones reductoras de la cámara de vidrio flotado reducen el Sb₂O₃ y como As₂O₃ a antimonio y arsénico, respectivamente.

10 En una realización no limitante de la invención, cuando la lámina de vidrio de litio que tiene la composición de la Tabla 1 debe calentarse, p.ej., pero sin limitarse a la discusión, antes de doblar y/o dar forma a la lámina, la composición de vidrio de litio contiene los ingredientes de la Tabla 1 más óxido ferroso en el intervalo de 0,02 a 0,05 % en peso, y preferiblemente en el intervalo de 0,03 a 0,038 % en peso, y una relación redox en el intervalo de 0,2 a 0,4 y preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 0,35 (en lo sucesivo el vidrio anterior también se denomina "vidrio de litio de alta absorción de infrarrojos" o "vidrio de litio HIRA"). Durante la Campaña para fabricar el vidrio de litio HIRA, se agregan sulfatos y carbono a los ingredientes del lote de vidrio. Las adiciones de sulfatos y carbono se fabrican para aumentar el contenido de óxido ferroso para mantener el vidrio fundido dentro del intervalo deseado de relación redox.

20 En otra realización no limitante de la invención, cuando el vidrio que contiene litio que tiene la composición de la Tabla 1 se usa como una ventana de visualización para equipo de infrarrojos, p.ej., pero no limitado a gafas de infrarrojos, visores, p.ej., visores de rifles, la composición de vidrio de litio contiene los ingredientes de la Tabla 1. Como se señaló, los óxidos de hierro no están listados como un componente, sin embargo, como aprecian los expertos en la materia, se espera que los óxidos de hierro, p.ej., el hierro ferroso estará presente en el vidrio como un material residual encontrado en los materiales del lote, p.ej., polvo de vidrio. En la medida en que el hierro ferroso pueda estar presente, la invención contempla que el vidrio de la invención incluye la composición de la Tabla 1 más óxido ferroso en el intervalo de 0,0005 a 0,015 % en peso, y preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 0,010 % en peso, y una relación redox del intervalo de 0,005 a 0,10 (en lo sucesivo el vidrio anterior también se denomina "vidrio que contiene litio de baja absorción de infrarrojos" o "vidrio de litio LIRA"). Se espera que el hierro total (Fe₂O₃) estará en el intervalo de 50 a 200 ppm de Fe₂O₃. Durante la Campaña para fabricar el vidrio de litio LIRA, se agregan al vidrio adiciones de oxidantes compatibles con los procesos de fabricación de vidrio seleccionados, p.ej., se añaden óxido de cerio, óxido de manganeso, óxido de antimonio, óxido de arsénico y combinaciones de los mismos a los ingredientes del lote de vidrio para mantener el vidrio fundido dentro del intervalo de relación redox para un vidrio de litio LIRA.

40 Como se ha descrito anteriormente, el porcentaje en peso de óxido ferroso es más alto para que el vidrio de litio HIRA aumente la absorción de las longitudes de onda infrarrojas para disminuir el tiempo de calentamiento del vidrio para alcanzar las temperaturas de flexión o para proporcionar un nivel de control del calor solar, y el porcentaje en peso del hierro ferroso es menor para el vidrio de litio LIRA para reducir la absorción de energía infrarroja en el intervalo de visión infrarroja y aumentar el porcentaje de transmitancia de la energía infrarroja en el intervalo de visión infrarroja para mejorar la visualización de los objetos generadores de infrarrojos. Por motivos de claridad, el intervalo de longitud de onda ultravioleta es de 300 a 380 nanómetros (en lo sucesivo también denominado "nm"); el intervalo de longitud de onda visible es de 380 a 780 nm; y el intervalo de longitud de onda del infrarrojo cercano es de 800 a 2100 nm; del espectro electromagnético. El intervalo de longitud de onda de visualización infrarroja depende del dispositivo. En una realización no limitativa de la invención, el intervalo de longitud de onda de visualización infrarroja es de 400 a 920 nm del espectro electromagnético. En la práctica de la invención, el vidrio de litio LIRA tiene preferiblemente una transmisión visible igual y mayor del 88 %, más preferiblemente una transmisión visible mayor del 89 % y lo más preferiblemente una transmisión visible mayor del 90 %; una transmisión infrarroja igual y mayor del 80 %, más preferiblemente una transmisión infrarroja mayor del 85 % y lo más preferiblemente una transmisión infrarroja igual y mayor del 90 %; una transmisión de visualización infrarroja igual y mayor del 80 %, más preferiblemente una transmisión de visualización infrarroja mayor del 85 % y lo más preferiblemente una transmisión de visualización infrarroja mayor del 90 %.

55 Además en la práctica de la invención, el vidrio de litio HIRA tiene una transmisión visible de menos del 88 %; una transmisión infrarroja de menos del 75 %; una transmisión de visualización infrarroja de menos del 80 %.

60 Las propiedades espectrales del vidrio de litio LIRA dadas anteriormente se expresan con un grosor de 5,7 milímetros. La transmisión visible se determina utilizando el Iluminante estándar A de la CIE con un observador a 2° en un intervalo de longitud de onda de 380 a 780 nanómetros. La transmitancia infrarroja se determina utilizando datos de irradiancia solar directa, masa de aire, Parry Moon, 2,0 sobre un intervalo de longitud de onda de 800 a 2100 nm. La transmitancia de visualización se determina utilizando la irradiancia espectral relativa del Iluminante estándar A de la CIE y la función de respuesta del dispositivo de visualización en el intervalo de longitud de onda de 400 a 930 nm.

65 Los vidrios de litio LIRA y HIRA de la invención pueden fabricarse usando un sistema convencional de vidrio flotado

en refinador sin vacío, p.ej., pero no limitado al tipo mostrado en las Figs. 1 y 2, o utilizando un sistema de vidrio flotado en refinador con vacío, p.ej., pero no limitado al tipo divulgado en las patentes US-4.792.536 y US-5.030.594).

5 Con referencia a las Figuras 1A, 1B y 2, el horno de refinado 20 convencional de alimentación continua, de encendido de tanque cruzado, de fusión de vidrio y sin vacío, incluye un recinto formado por un fondo 22, techo 24 y paredes laterales 26 hechas de materiales refractarios. Los materiales de lote de vidrio de litio 28 HIRA o LIRA se introducen a través de la abertura de entrada 30 (ver Fig. 2) en una extensión 32 del horno 20 conocida como la caseta de llenado de cualquier manera conveniente o habitual para formar una manta 34 que flota en la superficie 36 del vidrio fundido 38 (ver Fig. 2). La progresión general del vidrio como se muestra en las Figs. 1A y 1B es de izquierda a derecha en las figuras, hacia el extremo de entrada 39 de una cámara de formación de vidrio 40 (véase la Fig. 1B) del tipo utilizado en la técnica para fabricar vidrio plano flotante.

15 Las llamas (no mostradas) para fundir los materiales del lote 28 y calentar el vidrio fundido 38 salen de los puertos del quemador 42 espaciados a lo largo de las paredes laterales 26 (ver Fig. 2) y se dirigen hacia y a través de la superficie 36 del vidrio fundido 38. Como bien saben los expertos en la materia, durante la primera mitad de un ciclo de calentamiento, las llamas salen de una boquilla 43 (véase la figura 2) en cada uno de los puertos en un lado del tanque 20, a medida que la salida de escape del horno se mueve a través de los puertos en el lado opuesto del horno. Durante la segunda mitad del ciclo de calentamiento, la función de los puertos se invierte, y los puertos de escape son los puertos de encendido, y los puertos de encendido son los puertos de escape. El ciclo de encendido para hornos del tipo que se muestra en las Figs. 1A, 1B y 2 son bien conocidos en la técnica y no se consideran necesarios una descripción más detallada.

25 Como pueden apreciar los expertos en la materia, la invención contempla el uso de una mezcla de aire y gas combustible, o una mezcla de oxígeno y gas combustible, para generar las llamas para calentar los materiales del lote y el vidrio fundido. Para una discusión sobre el uso de oxígeno y gas combustible en un horno de fusión de vidrio, se puede hacer referencia a la Publicación de solicitud de patente N.º 2009-0205711 A1 titulada "Uso de la energía fotovoltaica para la recuperación del calor residual".

30 Los materiales del lote de vidrio 28 que se mueven aguas abajo desde el extremo de alimentación del lote o la pared del extremo de la caseta 46 se funden en la sección de fusión 48 del horno 20, y el vidrio fundido 38 se mueve a través de la cintura 54 (ver Fig. 1B) a la sección de refinado 56 del horno 20. En la sección de refinado 56, se eliminan las burbujas en el vidrio fundido 38, y el vidrio fundido 38 se mezcla u homogeniza a medida que el vidrio fundido pasa a través de la sección de refinado 56. El vidrio fundido 38 se suministra de cualquier manera conveniente o habitual desde la sección de refinado 56 a un conjunto de metal fundido (no mostrado) contenido en la cámara de formación de vidrio 40. A medida que el vidrio fundido suministrado 38 se mueve a través de la cámara de formación de vidrio 40 en el conjunto de metal fundido (no mostrado), el vidrio fundido se dimensiona y enfría. Una banda de vidrio de tamaño dimensionalmente estable (no se muestra) se mueve fuera de la cámara de formación de vidrio 40 hacia un horno de recocido (no se muestra). El aparato para fabricar vidrio del tipo que se muestra en las Figs. 1A, 1B y 2, y del tipo descrito anteriormente son bien conocidos en la técnica y no se considera necesaria ninguna discusión adicional.

45 Como ahora pueden apreciar los expertos en la materia, cuando se cambia de una Campaña que fabrica vidrio de litio HIRA a una Campaña que fabrica vidrio de litio LIRA, el hierro ferroso en el vidrio de litio HIRA fundido contenido en el horno 20 (ver Figs. 1A, 1B y 2) al final de la Campaña para fabricar el vidrio de litio HIRA se reduce preferiblemente hasta un intervalo de 0,0005 a 0,015 % en peso, y más preferiblemente hasta un intervalo de 0,001-0,010 % en peso, y la relación redox se reduce preferiblemente hasta un intervalo de 0,005-0,15 y más preferiblemente hasta un intervalo de 0,005-0,10. En la práctica de la invención, la conversión del vidrio de litio HIRA fundido en el horno, p.ej., 1850 toneladas, para fundir vidrio de litio LIRA se fabrica en 3 a 4 días, mientras que para realizar la conversión agregando solo ingredientes del lote de vidrio de litio LIRA sin oxidantes se tardaría aproximadamente dos semanas.

55 En la práctica de la invención, el cambio de vidrio de litio HIRA fundido a vidrio de litio LIRA fundido se puede fabricar en 3 a 4 días usando un agente oxidante. En una realización no limitativa de la invención, se utiliza óxido de cerio (CeO_2) y/u óxido de manganeso (MnO_2) para oxidar el hierro ferroso al hierro férrico porque, como se discutió anteriormente, son compatibles con el proceso de fabricación de vidrio que se muestra en las Figs. 1A, 1B y 2. En la práctica preferida de la invención, se utiliza óxido de cerio (CeO_2) para oxidar el hierro ferroso al hierro férrico porque el óxido de cerio (CeO_2) es un oxidante más efectivo que el óxido de manganeso (MnO_2) como se muestra en un experimento realizado.

60 Más particularmente, se fabricaron las muestras del vidrio que se muestran en la Tabla 2 (también denominadas "Muestras de control"); muestras del vidrio que se muestran en la Tabla 1 con adiciones de CeO_2 (también denominadas "Muestras de cerio") y las muestras del vidrio que se muestran en la Tabla 1 con adiciones de MnO_2 (también denominadas como "Muestras de manganeso"). Las Muestras 1-5 son las Muestras de cerio que tienen cantidades variables de óxido de cerio, y las Muestras 6 y 7 son las Muestras de manganeso que tienen cantidades variables de óxido de manganeso.

TABLA 2								
MUESTRA								
Ingrediente	Control	1	2	3	4	5	6 (no de acuerdo con la presente invención)	7
(% en peso)								
CeO ₂	0	0,165	0,245	0,270	0,375	0,437	0	0
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	0,175	0,325
FeO	0,017	0,007	0,004	0,002	0,001	0,001	0,012	0,007
FeO/Fe ₂ O ₃	0,189	0,083	0,044	0,020	0,019	0,009	0,132	0,072

5 La figura 3 es un gráfico que muestra la relación redox y el contenido aproximado de FeO, y la Figura 4 es un gráfico que muestra el contenido de óxido ferroso de la muestra de control y las muestras 1-7 en la ordenada (eje y) y el % en peso del óxido de cerio y el óxido de manganeso en la abscisa (eje x). El punto de datos de muestra de control está en el eje y. En la práctica preferida de la invención, el óxido de cerio se usa para oxidar el hierro ferroso en hierro férrico porque como se muestra en las Figs. 3 y 4, el óxido de cerio es un oxidante más efectivo que el óxido de manganeso, y el óxido de cerio "decolora" el vidrio. Más particularmente, el óxido de cerio no es un colorante en el vidrio, pero el óxido de cerio es un poderoso agente oxidante en el vidrio, y su función en el vidrio decolorado es oxidar el hierro en el estado ferroso (Fe⁺⁺) a hierro en el estado férrico (Fe⁺⁺⁺). Aunque el óxido de cerio es útil para decolorar las trazas restantes de hierro ferroso, el uso de óxido de cerio tiene limitaciones, p.ej., pero no se limita a la discusión, exponer el vidrio de litio LIRA al sol tiene un efecto solarizante en el vidrio, que resulta de la fotooxidación de Ce⁺⁺⁺ a Ce⁺⁺⁺⁺ y la fotoreducción de Fe⁺⁺⁺ a Fe⁺⁺. Como aprecian los expertos en la materia, el efecto de solarización del cerio y la fotoreducción de Fe⁺⁺⁺ a Fe⁺⁺ reduce la transmisión y aumenta la absorción del vidrio en los intervalos visible e IR del espectro electromagnético. Debido a que la reducción en la transmisión visible e infrarroja es inferior al 1 %, se prefiere el óxido de cerio para oxidar el hierro ferroso. Sin embargo, la invención contempla la adición de óxido de manganeso en lugar de óxido de cerio y la adición de mezclas de óxido de manganeso y óxido de cerio.

20 En la práctica de la invención, se puede usar óxido de cerio en el intervalo de más de 0 a 0,50 % en peso; en el intervalo de 0,02 a 0,45 % en peso es preferido, y en el intervalo de 0,04 a 0,40 % en peso es más preferido. Otros intervalos para el óxido de cerio incluyen, pero sin limitación, de 0,01 a 0,15 % en peso; de 0,02 a 0,10 % en peso y de 0,03 a 0,07 % en peso. Se puede usar óxido de manganeso en el intervalo de más de 0 a 0,75 % en peso, se prefiere en el intervalo de 0,02 a 0,50 % en peso, y en la cantidad de 0,04 a 0,45 % en peso es más preferido. Como se puede apreciar, una mezcla de CeO₂ y MnO₂ puede usarse en la práctica de la invención para oxidar el hierro ferroso. Generalmente para el intervalo dado de MnO₂, una parte de CeO₂ reemplaza 1,10 a 1,50 partes de MnO₂, y para el intervalo dado de CeO₂, de 1,10 a 1,5 partes de MnO₂ reemplaza una parte de CeO₂. Los vidrios con un contenido de hierro total más bajo pueden usar cantidades más bajas de óxido de cerio u óxido de manganeso. La cantidad de óxido de cerio u óxido de manganeso en esta memoria descriptiva significará el total de cerio o manganeso, respectivamente, expresado en términos de CeO₂ o MnO₂, aunque estos componentes pueden no estar realmente presentes en el vidrio como CeO₂ o MnO₂.

35 En la siguiente realización no limitativa de la invención, la Campaña A está activa para fabricar vidrio de litio HIRA. La campaña A está designada para finalizar y la Campaña B comenzó a fabricar vidrio de litio LIRA. La composición del vidrio de litio HIRA que se está fabricando y la composición del vidrio de litio LIRA que se va a fabricar se muestran en la TABLA 3.

TABLA 3		
Componente	Vidrio de litio HIRA Campaña A	Vidrio de litio LIRA Campaña B
SiO ₂	59-63 % en peso	60-63 % en peso
Na ₂ O	10-13 % en peso	10-12 % en peso
Li ₂ O	4-5,5 % en peso	4-5,5 % en peso
Al ₂ O ₃	15-23 % en peso	17-19 % en peso
ZrO ₂	2-5 % en peso	3,5-5 % en peso
(Al ₂ O ₃ + ZrO ₂)	19-25 % en peso	21,5-24 % en peso
FeO	0,02-0,05 % en peso	0,001-0,010 % en peso
FeO/Fe ₂ O ₃	0,2-0,4	0,005-0,10
CeO ₂	0,00	0,02-0,45 % en peso
Fe ₂ O ₃ (hierro total)	800-1200 ppm	50-1200 ppm

40 Durante la ejecución de la Campaña A, los materiales del lote de vidrio de litio HIRA se introducen en el horno 20 (véanse las figuras 1A, 1B y 2), se funden, se refinan y el vidrio refinado se mueve a la cámara de formación de vidrio 40 como se discutió anteriormente para fabricar el vidrio de litio HIRA que tiene la composición que se muestra en la TABLA 3. En el momento designado cuando finaliza la Campaña A, los materiales del lote de vidrio para el vidrio de litio LIRA se mueven a la sección de fusión 48 del horno 20 como se discutió anteriormente para comenzar

la Campaña B. Durante el primer período de 36 horas de la Campaña B, los materiales del lote para el vidrio de litio LIRA se formulan para proporcionar un vidrio de litio que tiene óxido de cerio en el intervalo de 0,04-0,90 % en peso, es decir, el doble del óxido de cerio especificado para el vidrio de litio de la TABLA 3. Después del período de treinta y seis horas, los materiales del lote para el vidrio de litio LIRA se formulan para proporcionar un vidrio de litio que

5

tiene óxido de cerio en el intervalo de 0,02-0,45 % en peso (ver TABLA 3).

En una realización de la invención, se agrega carbonato de cerio a los materiales del lote para proporcionar el óxido de cerio en el vidrio. Para fabricar el vidrio de litio LIRA de la TABLA 3 se agrega carbonato de cerio en el intervalo de 0,033-0,75 % en peso a los materiales del lote. Con los materiales del lote inicial de vidrio de litio LIRA (el primer período de treinta y seis horas de la Campaña B), se agrega carbonato de cerio en el intervalo de 0,066-1,50 % en peso a los materiales del lote. Al final del período inicial de treinta y seis horas de la Campaña B, el carbonato de cerio se reduce a un intervalo de 0,033-0,75 % en peso para ejecutar la Campaña B para fabricar el vidrio de litio LIRA de la TABLA 3. El carbonato de cerio adicional durante el período inicial de treinta y seis horas de la Campaña B es para oxidar el hierro ferroso en la sección de fusión 26 y en la sección de refinación 56 del horno 20. Al final del período inicial de treinta y seis horas, los materiales de lote de vidrio para el vidrio de litio LIRA se mueven a la sección de fusión 46 del horno 20 como se discutió anteriormente.

10

15

En otra realización no limitativa de la invención, si un vidrio que se fabrica tiene suficiente absorbente de UV, p.ej., óxido de cerio, después del pulso de treinta y seis horas, no son necesarias más adiciones de carbonato de cerio si el lote de hierro es suficientemente bajo, p.ej., pero sin limitarse a la invención, se usa un lote que tiene menos de 0,0005 % en peso para fabricar un vidrio que no tenga un absorbente de UV.

20

La invención no se limita al número o la longitud de los pulsos, o el % en peso del óxido de cerio en los pulsos. En la práctica de la invención, el % en peso de óxido de cerio en el pulso suele ser de 2 a 3 veces el % en peso de óxido de cerio en el lote de vidrio de litio LIRA, y el número de pulsos suele ser uno o dos. El período de tiempo de cada pulso se puede variar según sea necesario. El procedimiento anterior dirigido al uso de CeO_2 para oxidar el hierro ferroso cuando se cambia de la Campaña A a la Campaña B es aplicable a la práctica de la invención usando MnO_2 o una mezcla de CeO_2 y MnO_2 , para cambiar de la Campaña A que fabrica vidrio de litio HIRA a la Campaña B que fabrica vidrio de litio LIRA. Aunque el procedimiento es el mismo, el % en peso de MnO_2 y el de la mezcla de CeO_2 y MnO_2 se incrementa porque el óxido de cerio es un oxidante más efectivo que el óxido de manganeso.

25

30

La invención no se limita a las adiciones de los oxidantes, p.ej., pero no limita a CeO_2 , MnO_2 y mezclas de CeO_2 y MnO_2 a los materiales del lote, y la invención contempla agregar el oxidante adicional al vidrio fundido en el refinador 56 o al vidrio fundido en el fundidor 36 en una posición aguas arriba de la cintura 54.

35

En otra realización no limitativa de la invención, una campaña que fabrica vidrio de litio LIRA se cambia a una campaña que fabrica vidrio de litio HIRA haciendo adiciones de un agente reductor para reducir el hierro férrico a hierro ferroso. Los agentes reductores que pueden usarse en la práctica de la invención incluyen, pero no se limitan a carbono, materiales que contienen carbono, p.ej., pero no limitado a grafito, sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), carbón, silicio metálico y óxido de estaño (SnO_2). Las realizaciones adicionales no limitantes de la invención incluyen, pero no se limitan a, campañas de cambio para fabricar diferentes tipos de vidrios de silicato de cal sodada o cualquier otro tipo de vidrios, p.ej., pasar de un vidrio de litio HIRA o LIRA a un vidrio de silicato de cal sodada, o viceversa.

40

El uso del vidrio de litio HIRA, y el vidrio de litio LIRA, de la invención realizada durante las Campañas A y B no limita la invención y puede procesarse para su uso en ventanas para aviones y ventanas para vehículos terrestres, aéreos, espaciales, acuáticos y subacuáticos; transparencias para ventanas comerciales y residenciales, cubiertas para colectores solares y para ventanas de visión balística. El vidrio de litio HIRA generalmente se usa para ver ventanas que usan una fuente que proporciona luz visible, y generalmente no se recomienda para ver la energía infrarroja de los objetos, p.ej., no se recomienda el uso de gafas de litio HIRA para gafas nocturnas. Para equipos de visión nocturna, se recomienda el vidrio de litio LIRA para proteger el sistema de lentes del equipo de visión nocturna, p.ej., pero no limitado a gafas de visión nocturna y visores de visión nocturna. Más particularmente y con referencia a la Figura 5, se muestra un visor 70 de rifle de visión nocturna que tiene un tubo 72 y un sistema de lente de aumento 74 de visión nocturna montado en el pasaje 76 del tubo 72. Una lente balística 78 hecha de un vidrio de litio LIRA químicamente reforzado está montada en un extremo del tubo separada del sistema de lente 74. Con esta disposición, el sistema de lente 74 está protegido contra la rotura por la lente de vidrio de litio LIRA reforzado químicamente de la invención. El vidrio de litio LIRA también se puede usar para aplicaciones especiales, que incluyen pero no limitan a la invención su uso en muebles, electrodomésticos y puertas de ducha.

45

50

55

Con referencia a la Fig. 6, se muestra una realización no limitante de una lente balística o ventana 84. La ventana 84 incluye una pluralidad de láminas de vidrio 86 reforzado químicamente con litio LIRA y láminas de plástico 88 laminadas conjuntamente por material de capa intermedia de plástico 90 del tipo utilizado en la técnica de laminado.

60

En la práctica de las realizaciones no limitativas de la invención, los vidrios de litio LIRA y HIRA pueden estar sin recubrir o estar recubiertos con cualquier tipo de recubrimiento, p.ej., pero no limitado a un recubrimiento ambiental para pasar selectivamente intervalos predeterminados de longitud de onda de luz y energía, una película fotocatalítica o película reductora de agua, o un óxido conductor transparente, p.ej., de los tipos divulgados en las

65

patentes US-5.873.203 y US-5.469.657.

La invención no está limitada a las realizaciones de la invención presentadas y discutidas anteriormente que se presentan solo con fines ilustrativos, y el alcance de la invención solo está limitado por el alcance de las siguientes reivindicaciones.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de vidrio que comprende:

Componente	Intervalo
SiO ₂	60-63 % en peso
Na ₂ O	10-12 % en peso
Li ₂ O	4-5,5 % en peso
Al ₂ O ₃	17-19 % en peso
ZrO ₂	3,5-5 % en peso
(Al ₂ O ₃ + ZrO ₂)	21,5-24 % en peso
FeO	0,0005-0,015 % en peso
Fe ₂ O ₃ (hierro total)	50-1200 ppm;

5 y un oxidante seleccionado del grupo de óxido de cerio en el intervalo de más del 0 al 0,50 % en peso, óxido de manganeso en el intervalo de más del 0 a 0,75 % en peso y mezclas de los mismos, y una relación redox en el intervalo de 0,005-0,10.

10 2. La composición de vidrio según la reivindicación 1, en la que el óxido de cerio está en el intervalo del 0,01 al 0,15 % en peso.

3. La composición de vidrio según la reivindicación 1, en la que el Fe₂O₃ (hierro total) está en el intervalo de 50 a 200 ppm.

15 4. La composición de vidrio según la reivindicación 3, en la que el FeO está en el intervalo del 0,001-0,010 % en peso.

20 5. La composición de vidrio según la reivindicación 1, en la que el oxidante se selecciona del grupo de óxido de cerio en el intervalo del 0,02 al 0,45 % en peso, óxido de manganeso en el intervalo del 0,02 al 0,50 % en peso y mezclas de los mismos.

25 6. La composición de vidrio según la reivindicación 1, en la que el FeO está en el intervalo del 0,001-0,010 % en peso; el hierro total está en el intervalo de 50 a 200 ppm; y el oxidante se selecciona del grupo de óxido de cerio en el intervalo del 0,02 al 0,45 % en peso, óxido de manganeso en el intervalo del 0,02 al 0,50 % en peso y mezclas de los mismos.

30 7. Un dispositivo para visualizar energía infrarroja radiada, comprendiendo el dispositivo una carcasa que tiene al menos un pasaje, teniendo el pasaje un primer extremo abierto y un segundo extremo abierto, un sistema de lente para visualizar energía infrarroja radiada, comprendiendo la mejora:

una lente de vidrio balístico templado químicamente montada adyacente a un extremo del pasaje, comprendiendo la lente de vidrio balístico una primera superficie, una segunda superficie opuesta y un segmento de vidrio entre la primera y la segunda superficies de la lente de vidrio balístico, comprendiendo el segmento de vidrio:

Componente	Intervalo
SiO ₂	60-63 % en peso
Na ₂ O	10-12 % en peso
Li ₂ O	4-5,5 % en peso
Al ₂ O ₃	17-19 % en peso
ZrO ₂	3,5-5 % en peso
(Al ₂ O ₃ + ZrO ₂)	21,5-24 % en peso
FeO	0,001-0,010 % en peso
Fe ₂ O ₃ (hierro total)	50-1200 ppm;

35 y un oxidante seleccionado del grupo de óxido de cerio en el intervalo de más del 0 al 0,50 % en peso, óxido de manganeso en el intervalo de más del 0 al 0,75 % en peso y mezclas de los mismos, y una relación redox en el intervalo de 0,005-0,10.

40 8. El dispositivo según la reivindicación 7, en el que la lente tiene una transmisión visible de más del 88 %, una transmisión infrarroja de más del 80 % y una transmisión de visión infrarroja de más del 80 %, las transmisiones son para una lente de vidrio que tiene un grosor de 0,223 pulgadas (5,7 milímetros).

45 9. El dispositivo según la reivindicación 7, en el que el oxidante se selecciona del grupo de óxido de cerio en el intervalo del 0,02 al 0,45 % en peso, óxido de manganeso en el intervalo del 0,02 al 0,50 % en peso y mezclas de los mismos.

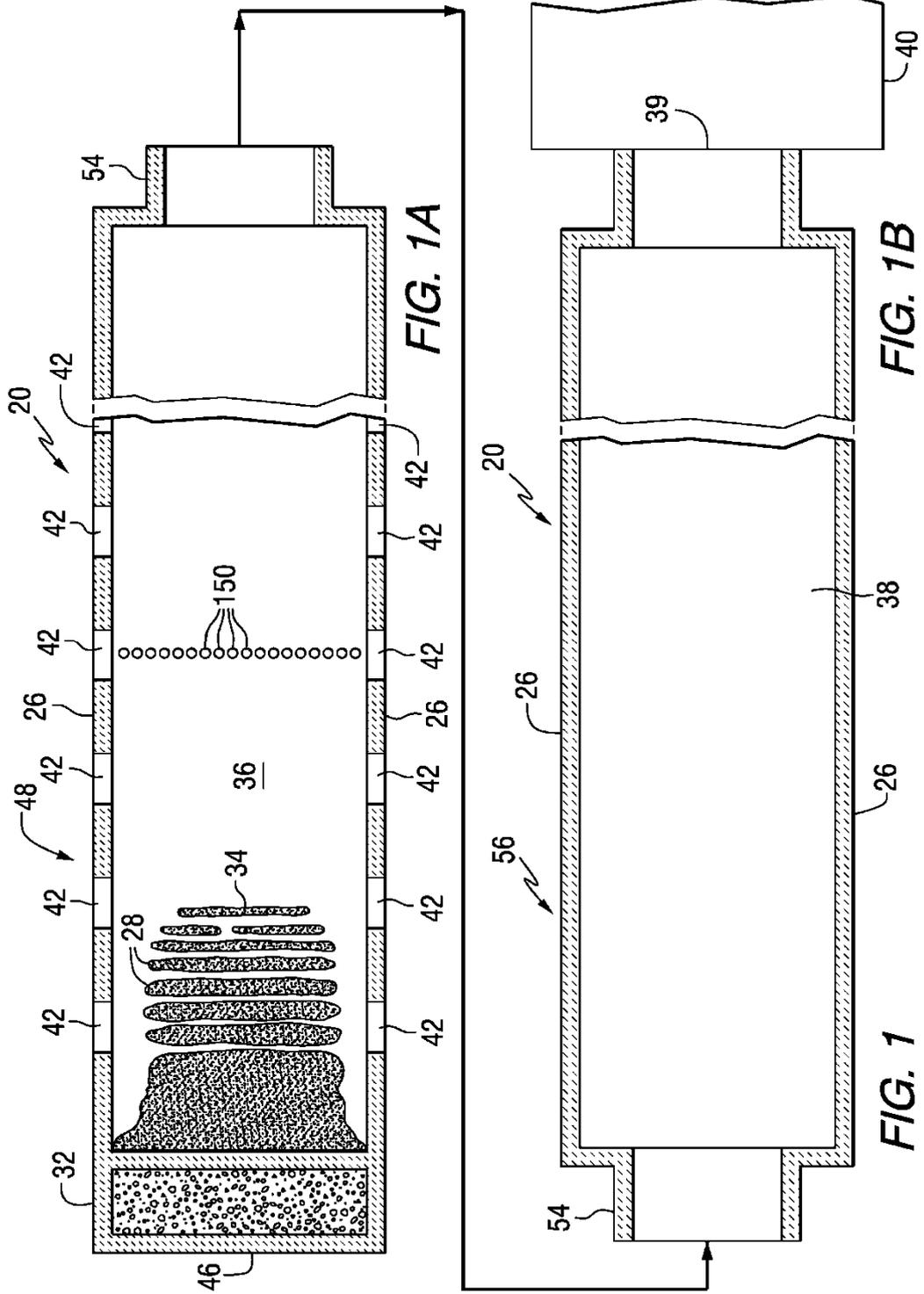
10. Una transparencia laminada que comprende una pluralidad de láminas de vidrio reforzadas químicamente y

ES 2 747 199 T3

opcionalmente láminas de plástico laminadas conjuntamente por capas plásticas intermedias, en la que al menos una de las láminas de vidrio tiene una composición de vidrio que comprende:

Componente	Intervalo
SiO ₂	60-63 % en peso
Na ₂ O	10-12 % en peso
Li ₂ O	4-5,5 % en peso
Al ₂ O ₃	17-19 % en peso
ZrO ₂	3,5-5 % en peso
(Al ₂ O ₃ + ZrO ₂)	21,5-24 % en peso
FeO	0,0005-0,015 % en peso
Fe ₂ O ₃ (hierro total)	50-1200 ppm;

- 5 y un oxidante seleccionado del grupo de óxido de cerio en el intervalo de más del 0 al 0,50 % en peso, óxido de manganeso en el intervalo de más del 0 al 0,75 % en peso y mezclas de los mismos, y una relación redox en el intervalo de 0,005-0,10.
- 10 11. La transparencia laminada según la reivindicación 10, en donde la transparencia laminada se selecciona del grupo de ventanas para aviones y ventanas para vehículos terrestres, aéreos, espaciales, acuáticos y subacuáticos.
12. La transparencia laminada según la reivindicación 10, en la que la ventana es un parabrisas.
- 15 13. La transparencia laminada según la reivindicación 10, en la que el FeO está en el intervalo del 0,001-0,010 % en peso; y el oxidante se selecciona del grupo de óxido de cerio en el intervalo del 0,02 al 0,45 % en peso, óxido de manganeso en el intervalo del 0,02 al 0,50 % en peso y mezclas de los mismos.



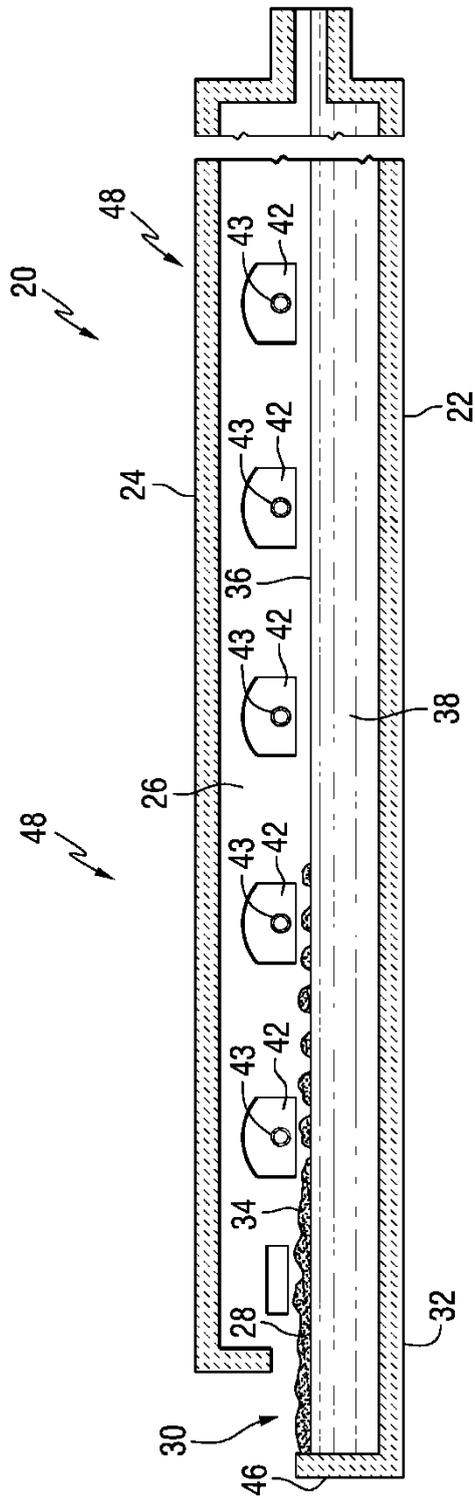


FIG. 2

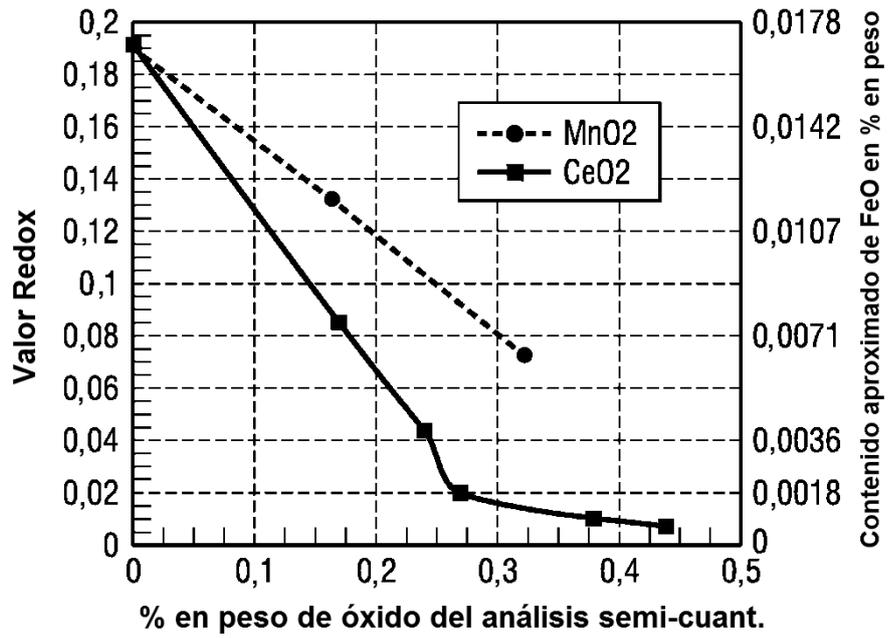


FIG. 3

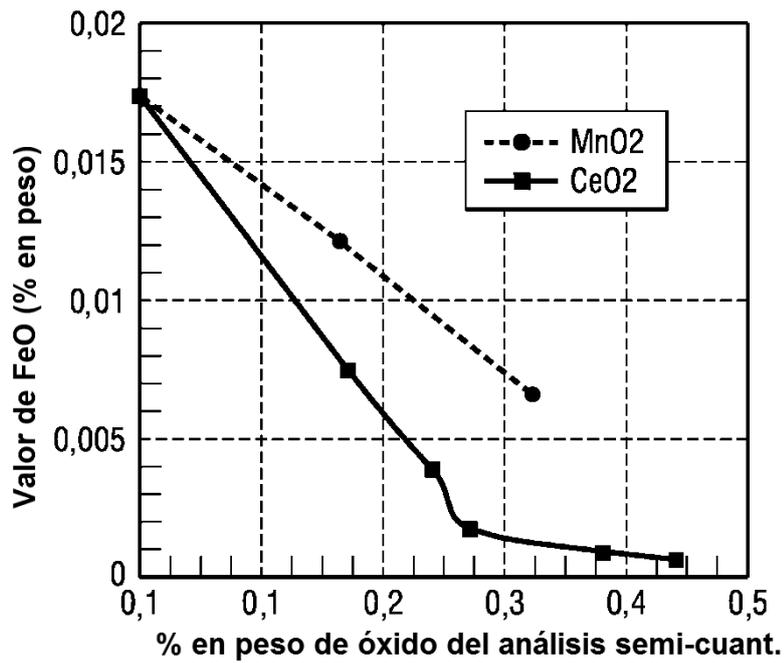


FIG. 4

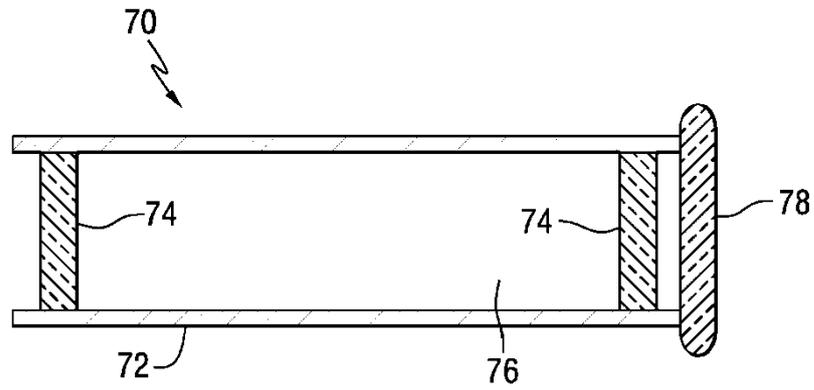


FIG. 5

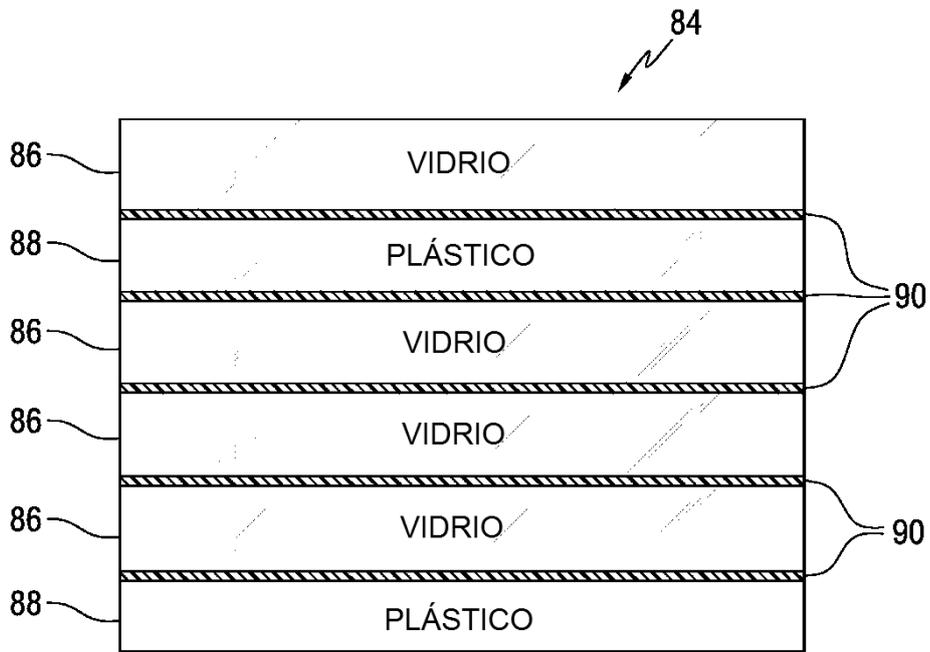


FIG. 6