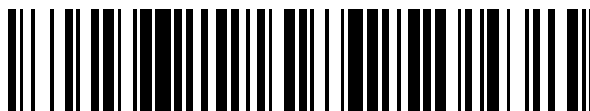


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 394**

51 Int. Cl.:

C03C 4/00 (2006.01)

C03C 3/00 (2006.01)

C03C 3/087 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2010 PCT/MX2010/000043**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.11.2010 WO10134796**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2010 E 10777983 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 2433915**

54 Título: **Composición de vidrio incoloro**

30 Prioridad:

22.05.2009 US 454769

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

20.03.2020

73 Titular/es:

**VIDRIO PLANO DE MÉXICO, S.A. DE C.V.
(100.0%)**

**Carretera a Villa de García Km. 10 S/N
CP 66000 García, Nuevo León, MX**

72 Inventor/es:

**CID AGUILAR, JOSÉ GUADALUPE;
CABRERA LLANOS, ROBERTO y
KIYAMA RODRÍGUEZ, MIGUEL ÁNGEL**

74 Agente/Representante:

FORTEA LAGUNA, Juan José

ES 2 749 394 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 incoloro

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

10 [0001] La presente invención se refiere a una composición de vidrio, y más en particular se refiere a una composición de vidrio incoloro que contiene de aproximadamente un 0,005 a aproximadamente un 0,08 % en peso de óxido férrico, de aproximadamente un 0,00002 a aproximadamente un 0,0004 % en peso de Se, de aproximadamente un 0,00003 a aproximadamente un 0,0010 % en peso de Co_3O_4 , de aproximadamente 0 a aproximadamente un 0,01 % en peso de CuO , de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,6 de CeO_2 , de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 1 de TiO_2 , y de aproximadamente 0 a aproximadamente 2 de NaNO_3 para producir un vidrio con una alta transmisión de luz visible para su uso en la industria de la construcción, electrodoméstica, acristalamiento y automotriz.

2. Descripción de la técnica relacionada

20 [0002] Las formulaciones bien conocidas de vidrio de cal, que comprenden una mezcla de óxido de sodio (Na_2O), cal (CaO) y sílice (SiO_2), conocidas también como "vidrio de sosa-cal-sílice", para la producción de "vidrio plano" para uso arquitectónico y, para su uso en la industria automotriz.

25 [0003] Varias aplicaciones para vidrio plano requieren el uso de un vidrio cristalino, lo que quiere decir que cuanto mayor sea la transmisión de luz mejor será el resultado para dichas aplicaciones y también tonos neutros de colores los vidrios pintados. En el caso del vidrio transparente normal, los óxidos de hierro normalmente están contenidos dentro de las materias primas, en especial la arena de sílice, estos óxidos de hierro proporcionan algo de color al vidrio desde tonos amarillentos a verdosos y azulados, permitiendo que el vidrio transparente presente dicho color. Las aplicaciones recientes tales como vidrio para cubiertas de estufas y vidrio arquitectónico que se pintan o recubren con fritas cerámicas, requieren un vidrio incoloro que refleje mejor el color del artículo final o del edificio en el que se ha aplicado el vidrio, y evitando dichos tonos proporcionados por los óxidos de hierro al vidrio.

30 [0004] Para uso automotriz es altamente deseable que el vidrio tenga un alto nivel o porcentaje de transmisión de luz visible, para proporcionar al conductor una buena visibilidad de su entorno, cumpliendo así con las normas de seguridad automotriz.

35 [0005] Se han desarrollado varias patentes para obtener vidrio incoloro, usando una composición de vidrio estándar. También para la construcción, es altamente deseable que el vidrio tenga un alto nivel o porcentaje de transmisión de luz visible, para proporcionar un buen área de visión.

40 [0006] También es deseable que el vidrio tenga las propiedades de absorción necesarias para absorber radiación solar infrarroja (IR) y ultravioleta (UV) dañina, para reducir el calentamiento excesivo de las casas o vehículos en días soleados.

45 [0007] En general, una composición de vidrio contiene óxidos ferrosos y férricos. El equilibrio entre el óxido ferroso y férrico tiene un efecto directo sobre el color y las propiedades de transmitancia del vidrio. En general el hierro está presente en el vidrio como tanto óxido ferroso (FeO) como óxido férrico (Fe_2O_3) que confieren al vidrio un color verde azulado claro.

50 [0008] De esta forma, en una composición de vidrio, la cantidad total de hierro está presente como tanto óxido férrico (Fe_2O_3) como óxido ferroso (FeO), ya que, incluso cuando se usa óxido férrico puro en la materia prima básica durante el proceso de formación de vidrio, una porción del óxido férrico se reduce y se transforma en óxido ferroso.

55 [0009] Normalmente, la cantidad total de hierro en el vidrio se expresa como óxido férrico (Fe_2O_3) independientemente del estado de reducción del hierro. También es estándar en esta industria expresar la cantidad de óxido ferroso o férrico como un porcentaje del hierro total, a saber:

$$\% \text{ Fe +2 (FERROSO)} = \frac{\text{FeO} \times 100}{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ total}}$$

$$\% \text{ Fe +3 (FÉRRICO)} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 100}{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ total}}$$

60 [0010] Los óxidos de hierro (férrico y ferroso) confieren propiedades ópticas diferentes al vidrio, la cantidad total de hierro presente y su equilibrio como férrico o ferroso tienen un impacto directo sobre el color, transmisión de luz y absorción de radiaciones infrarrojas y ultravioletas.

[0011] El óxido férrico absorbe la energía ultravioleta (transmisión UV baja), que tiene al mismo tiempo mayor luz visible y de transmisiones de energía infrarroja.

5 **[0012]** Por el contrario, el óxido ferroso absorbe energía infrarroja (transmisión IR baja), con una transmisión ultravioleta alta, y un nivel menor de transmisión de luz visible, y cambio a un color más azul.

10 **[0013]** Por lo tanto, cuanto mayor es la cantidad de hierro férrico (Fe+3) presente en el vidrio, mayor será la absorción de radiación ultravioleta, y la transmisión de luz incrementada pero, si el contenido de hierro ferroso (Fe+2) se incrementa como resultado de la reducción química de Fe₂O₃, la absorción de la radiación infrarroja incrementará, pero la absorción de la radiación ultravioleta disminuye y la transmisión de luz también disminuye (indeseable).

15 **[0014]** Cuanto mayor es la concentración de FeO en relación con Fe₂O₃, da como resultado un cambio en el color del vidrio. El cambio hacia una mayor concentración de FeO en relación con Fe₂O₃ provoca un cambio de color del vidrio de amarillo a amarillo verdoso a un azul verdoso más oscuro indeseable, ya que reduce la transmisión de luz del vidrio.

20 **[0015]** Por lo tanto, para la fabricación de un vidrio con determinadas propiedades y color, se debe tener la cantidad correcta de hierro total y proporción correcta de Fe₂O₃ y FeO, teniendo en cuenta que, lo que se incrementa en el lado ferroso, se disminuirá en el férrico, y en consecuencia se debe llegar a un equilibrio de propiedades, ya que mejorar el valor de una de ellas deteriorará el valor de otras propiedades.

[0016] Dependiendo del estado de reducción de la copa, la coloración cambia como sigue:

25 Amarillo - bajo contenido ferroso (12 %) - alta transmisión de luz (alto contenido férrico)

Amarillo verdoso

Verde amarillento

30 Verde (deseable)

Verde azulado

35 Azul verdoso

Azul

 Ámbar: alto contenido ferroso (75 %): baja transmisión de luz (bajo contenido férrico)

40 **[0017]** Adicionalmente, es conocido que los óxidos de titanio, molibdeno y cerio, principalmente de cerio, también son colorantes, y cuando se usan en combinación con el Fe₂O₃, es posible obtener una reducción adicional de la transmisión ultravioleta hasta un punto donde se logra la transmisión visible requerida. Además, el poder oxidante del cerio cambia el estado de oxidación del óxido de hierro de ferroso a férrico, lo que confiere al vidrio una apariencia incolora.

45 **[0018]** Por otra parte, los efectos producidos por el uso de dióxido de titanio incluyen los comentarios de que TiO₂ incrementa en gran medida el índice de refracción, incrementa la absorción de la radiación en la región ultravioleta, y que también disminuye la viscosidad y la tensión de superficie. A partir de los datos sobre el uso de dióxido de titanio en esmaltes, se observó que TiO₂ incrementa la durabilidad química y actúa como un fundente. En general, se pueden encontrar vidrios transparentes que contienen dióxido de titanio en todos los sistemas formadores de vidrio comunes (boratos, silicatos y fosfatos). Las diversas regiones de formación de vidrio para sistemas que contienen dióxido de titanio no se agrupan en un solo lugar, ya que la organización del análisis se basa más en las propiedades en los usos de vidrios que contienen dióxido de titanio que en su constitución sola.

55 **[0019]** Se han concedido muchas patentes sobre composiciones de vidrio coloreado con características de absorción de radiación infrarroja y ultravioleta. La patente de EE. UU. n.º 5.030.593 concedida a Robert Heithoff el 9 de julio de 1991, describe un vidrio transparente, con la ausencia sustancial de color en transmitancia, y con una coloración de borde atractiva, brillante compatible con un entorno de tono de madera que se logra en un vidrio que tiene más de un 85 por ciento, preferentemente más de un 87 por ciento, de transmitancia luminosa minimizando la cantidad de óxido de hierro presente en el vidrio e incluyendo cantidades muy pequeñas de selenio y (opcionalmente) óxido de cobalto. Se pueden obtener diversos colores cálidos compatibles con el tono de madera en el borde, incluyendo un color "miel" y grises casi neutros.

65 **[0020]** La patente de EE. UU. n.º 5.030.594, concedida a Robert Heithoff el 9 de julio de 1991, se relaciona con un vidrio transparente, con la ausencia sustancial de color en transmitancia, y con una coloración de borde atractiva, brillante y azul celeste puro que se logra en un vidrio que tiene más de un 87 por ciento, preferentemente más de un

90 por ciento, de transmitancia luminosa usando cantidades muy pequeñas de óxido de hierro como único colorante esencial, siendo la proporción de hierro en estado ferroso con respecto a hierro total de al menos 0,4.

[0021] La patente de EE. UU. n.º 5.346.768, concedida a Ernst Winter *et al.*, el 13 de septiembre de 1994, describe un vidrio de sosa-cal que contiene vanadio, en particular un vidrio plano producido por el proceso de vidrio flotado con alta absorción UV para longitudes de onda por debajo de 350 nm. El propósito de la invención es proporcionar un vidrio plano producible de forma simple y rentable, en particular un vidrio producido por el proceso de vidrio flotado con alta absorción de UV sin reducción de la neutralidad del color o reducción significativa de la transmitancia de luz total (como se define en DIN 1249, parte 10).

[0022] La patente de EE. UU. n.º 5.656.559, concedida a Jean-Marie Combes *et al.* el 17 de agosto de 1997, se refiere a una composición de vidrio de sosa-cal-sílice que permite producir paneles que tienen una coloración mejor que la de los vidrios conocidos y una mejor absorción de la radiación infrarroja, incluso con el mismo contenido de hierro en forma de FeO y el mismo grosor.

[0023] La patente de EE. UU. n.º 6.218.323, concedida por Joachin Bretschneider y Hubert Drexler el 17 de abril de 2001, describe un vidrio de sosa, cal y silicato de color neutro con alta transmisión de luz en la región visible. El vidrio tiene una composición básica que contiene al menos los siguientes constituyentes: SiO₂, 66-75 % en peso; Na₂O, 10-20 % en peso; CaO, 5-15 % en peso; MgO, 0-6 % en peso; Al₂O₃, 0-5 % en peso; y K₂O, 0-5 % en peso; e incorpora una porción de colorante que comprende los siguientes constituyentes: Co, 0,1-1 ppm; Fe₂O₃, 0,03 % en peso (contenido en hierro total); y FeO/Fe₂O₃, <0,4. El vidrio posee una transmitancia de luz (iluminante D 65 de acuerdo con DIN 67 507) de al menos un 89 % con un grosor de referencia de 4 mm.

[0024] La patente de EE. UU. n.º 6.258.740, concedida a Hiroshi Machishita, *et al.*, el 10 de julio de 2001, describe un vidrio de sosa-cal que absorbe rayos ultravioleta. Este vidrio contiene menos de un 0,10 % en peso de hierro en términos de Fe₂O₃, que está contenido opcionalmente como impureza en el vidrio, un 0,7-2,6 % en peso de CeO₂, 0-1,3 % en peso de TiO₂, 0-0,12 % en peso de V₂O₅, 0,08-0,30 % en peso de azufre en términos de SO₃ y 0-0,0025 % en peso de CoO. El vidrio con un grosor de 5 mm no es mayor de un 10 % en transmitancia de radiación ultravioleta, no es menor de un 80 % en transmitancia de luz visible y tiene una longitud de onda dominante de 530 a 575 nm. El vidrio es transparente y claro, superior en capacidad de absorción de rayos ultravioleta y no tan alto en transmitancia de luz visible.

[0025] El documento EP 1 281 687 A1 se refiere a una lámina de vidrio formada de una composición que contiene sílice como componente principal y como componentes colorantes, expresados en % en peso, de 0,005 a menos de un 0,02 % de óxido de hierro total en términos de Fe₂O₃, menos de un 0,008 % de FeO, y de 0 a 0,25 % de óxido de cerio, y que tiene una proporción de FeO en términos de Fe₂O₃ con respecto al óxido de hierro total de menos de un 40 %.

[0026] La patente de EE. UU. n.º 7.037.869 concedida a Landa, *et al.*, el 2 de mayo de 2006, se refiere a una composición de vidrio que tiene una alta transmitancia de luz en el intervalo visible y/o un color bastante neutro. Dichas composiciones de vidrio son, por tanto, útiles, por ejemplo, en ventanas arquitectónicas, aplicaciones de vidrio estampadas, células solares y/o ventanas de automóviles. El vidrio puede incluir un vidrio base (por ejemplo, vidrio base de sosa-cal-sílice) y, además, en porcentaje en peso: TABLE-US-00001 hierro total (expresado como Fe₂O₃), y de un 0,01 a un 0,30 % de óxido de erbio.

[0027] La patente de EE. UU. n.º 7.435.696 concedida a Scheffler-Hudlet, *et al.*, el 14 de octubre de 2008, del mismo cesionario de la presente invención, se refiere a una composición de vidrio con alta transmisión de luz visible y baja transmisión de luz ultravioleta, que comprende, en porcentaje en peso, menos de un 0,03 % en peso de óxido férrico, de un 0,05 a un 1 % en peso de óxido de titanio y de 0 a 0,6 de óxido de cerio, teniendo el vidrio más de un 87 % en transmitancia luminosa visible; una transmisión de luz UV de menos de un 60 % y más preferentemente de menos de un 50 %; y, una transmitancia solar directa de no más de un 90 %.

[0028] Finalmente, la patente de EE. UU. n.º 7.482.294 concedida a Landa, *et al.* el 27 de enero de 2009, se refiere a una composición de vidrio bastante transparente/de color neutro de alta transmitancia. Se añade un agente(s) oxidante(s) tal(es) como óxido de cerio (por ejemplo, CeO₂) o similares al lote de vidrio para realizar condiciones muy oxidadas (es decir, para reducir significativamente la oxidorreducción del vidrio resultante). Como resultado del/de los agente(s) oxidante(s) usado(s) en el lote, el hierro se oxida hasta un contenido muy bajo de FeO (estado ferroso). Por ejemplo, esto puede dar como resultado un vidrio que tiene un valor de oxidorreducción de vidrio de no más de 0,12 (más preferentemente ≤ 0,10; incluso más preferentemente ≤ 0,08; y lo más preferentemente ≤ 0,05) y un % de FeO (es decir, contenido ferroso) de un 0,0001 a un 0,05 %. En determinados modos de realización de ejemplo, para compensar la coloración amarilla o amarillo verdosa, se puede proporcionar una pequeña cantidad de cobalto (Co) en el vidrio para permitirle obtener un color más neutro.

[0029] En lo anterior, se han publicado muchas otras patentes y artículos sobre composiciones de vidrio coloreado con características de absorción de radiación infrarroja y ultravioleta, para describir la importancia del equilibrio entre óxidos ferrosos y férricos en vidrios. Por ejemplo "N. E. Densem; The equilibrium between ferrous and ferric oxides in

glasses; Journal of the Society of Glass Technology, Glasgow, England, mayo 1937, pp. 374-389"; "J. C. Hostetter y H. S. Roberts, "Note on the dissociation of Ferric Oxide dissolved in glass and its relation to the color of iron-bearing glasses; Journal of the American Ceramic Society, USA, September, 1921, pp. 927-938".

5 **[0030]** Sin embargo, como se puede apreciar claramente de las patentes anteriores, para expresar las características de transmisión de luz visible de un vidrio, es necesario tener en cuenta los siguientes tres puntos principales:

1. El grosor al que se mide, ya que la transmisión de UV, luz visible e infrarrojo disminuye en relación directa con el incremento del grosor del vidrio.

10 2. Las longitudes de onda de las diferentes zonas (límites), por ejemplo, la transmisión UV se considera que es de 300 a 400 nm (General Motors); de 300 a la mitad del valor de 400 nm (Ford), ya que la otra mitad se transfiere a la luz visible; de 300 a 390 nm (patente de EE. UU. n.º 5.240.866 de PPG); de 280 a 380 nm en ISO9050; así como si los incrementos (grosor de la celda) fueran de 2,5, 5 o 10 nm cada uno, teniendo en cuenta también el
15 procedimiento usado para la integración del área. En consecuencia, existirán diferentes valores cuando se mide la transmisión ultravioleta para el mismo producto.

3. El estándar utilizado con respecto a la energía solar, se debe establecer de antemano, por ejemplo: "CIE PUBL:" 40; y la masa de aire, Perry & Moon, masa de aire = 2, masa de aire = 1,0 o masa de aire 1,5 como estándar
20 GMW3136 reciente.

[0031] De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de vidrio de sosa-cal-sílice que usa óxido férrico, selenio, óxido de cobalto, óxido de cobre, óxido de cerio, óxido de titanio, nitrato de sodio para producir un vidrio con una alta transmisión de luz visible y baja transmisión ultravioleta para su uso en la industria de la
25 construcción, electrodoméstica, acristalamiento y automotriz.

[0032] Se han escrito artículos sobre el comportamiento del titanio TiO_2 en la transmisión de vidrios incoloros, es decir, Striple, J. H. "Titanium dioxide its effect on the transmission of various glasses", The glass industry/abril 1964, pp. 193-196. El autor comenta que el TiO_2 cambia ópticamente la transmisión de luz a una longitud de onda mayor, extendiendo
30 el intervalo de transmisión en el infrarrojo y absorbiendo más en el ultravioleta.

[0033] La forma más estable de titanio en el vidrio es la tetravalente ($\text{Ti}^{\text{sup.4+}}$), que es incolora y, solo la forma trivalente ($\text{Ti}^{\text{sup.3+}}$) produce color. Sin embargo, dicho color no se ha encontrado en los vidrios de sosa-cal-sílice.

[0034] M. D. Beals en el artículo, "Effects of Titanium Dioxide in Glass", "The glass industry, septiembre, 1963, pp. 495-53, describe el interés que ha demostrado el dióxido de titanio como constituyente de vidrios. Los efectos producidos por el uso de dióxido de titanio incluyeron los comentarios de que el TiO_2 incrementa en gran medida el índice de refracción, incrementa la absorción de luz en la región ultravioleta y disminuye la viscosidad y la tensión de superficie. A partir de los datos sobre el uso de dióxido de titanio en esmaltes, se observó que TiO_2 incrementa la
40 durabilidad química y actúa como un fundente. En general, se pueden encontrar vidrios transparentes que contienen dióxido de titanio en todos los sistemas formadores de vidrio comunes (boratos, silicatos y fosfatos). Las diversas regiones de formación de vidrio para sistemas que contienen dióxido de titanio no se agrupan en un solo lugar, ya que la organización del análisis se basa más en las propiedades que en el uso de vidrios que contienen dióxido de titanio que en su constitución sola.

[0035] La presente invención se refiere a una composición de vidrio incoloro que contiene de aproximadamente un 0,005 a aproximadamente un 0,08 % en peso de óxido férrico, de aproximadamente un 0,00002 a aproximadamente un 0,0004 % en peso de Se, de aproximadamente un 0,00003 a aproximadamente un 0,0010 % en peso de Co_3O_4 , de aproximadamente 0 a aproximadamente un 0,01 % en peso de CuO , de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,6 de CeO_2 , de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 1 de TiO_2 , y de aproximadamente 0 a aproximadamente 2 de NaNO_3 para producir un vidrio con una transmisión de luz visible alta y baja transmisión ultravioleta para su uso en la industria de la construcción, electrodoméstica, acristalamiento y automotriz. El vidrio es mayor de un 87 % en transmitancia de luz visible (Illum D65 de acuerdo con ISO 9050) para un grosor de vidrio de 4 mm y mayor de un 89 % más preferente. La presente invención mejora la composición de vidrio reivindicada en la patente de EE. UU. n.º 7.435.696, sin embargo, los intervalos de la composición se han ajustado para obtener un vidrio con ventajas de menor
55 coste debido al uso de materiales convencionales y que no requiere la especificación de un vidrio para celdas solares.

SUMARIO DE LA INVENCION

[0036] Por lo tanto, el objetivo principal de la presente invención es proporcionar una composición de vidrio incoloro, que se puede fabricar en un grosor de aproximadamente 4 milímetros que tiene una alta transmisión de luz con un valor mayor de 87, preferentemente un valor mayor de un 89 %.

[0037] De forma similar, otro objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de vidrio incoloro, de la naturaleza mencionada previamente, y que contiene óxido férrico, selenio, óxido de cobalto, óxido de cobre, óxido

de cerio, óxido de titanio, nitrato de sodio para producir un vidrio con alta transmisión de luz visible y baja transmisión ultravioleta y color neutro para su uso en la industria de la construcción, electrodoméstica, acristalamiento y automotriz.

[0038] Además, todavía otro objetivo principal de la presente invención es proporcionar una composición de vidrio incoloro, que reduce el grosor de una lámina de vidrio manteniendo sus propiedades deseables de transmisión de luz visible y de la absorción de radiación solar directa y ultravioleta.

[0039] Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar una composición de vidrio incoloro en la que la combinación de TiO-CeO_2 , disminuye la transmisión UV, sin afectar a la región visible.

[0040] Estos y otros objetivos y ventajas de la composición de vidrio de la presente invención resultarán evidentes para las personas que tienen conocimientos en el campo, a partir de la siguiente descripción detallada de la invención, en relación con un modo de realización específico.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0041] La invención se describirá ahora en relación con un modo de realización específico, en el que se exponen las cantidades de los componentes principales que son críticas para obtener una composición de vidrio incoloro con las propiedades deseadas de transmisión de visibilidad y la absorción de radiación solar directa y ultravioleta.

[0042] Una composición típica de vidrio de sosa-cal-sílice usada en la industria del acristalamiento y automotriz, y formada por el llamado proceso de vidrio flotado, se caracteriza por la siguiente formulación basada en % en peso con respecto al peso total del vidrio:

Componentes	% en peso
SiO_2	70 a 75
Na_2O	10 a 15
CaO	5 a 10
MgO	0 a 5
K_2O	0,0 a 3
Al_2O_3	0,1 a 1,0

[0043] La composición de vidrio de la presente invención se basa en la composición divulgada anteriormente, y a la que se han añadido los siguientes compuestos:

Componentes	% en peso
Fe_2O_3	0,005 a 0,08
Se	0,00002 a 0,0004
Co_3O_4	0,00003 a 0,0010
CuO	0 a 0,01
CeO_2	0 a 0,6
TiO_2	0,02 a 1
NaNO_3	0 a 2

[0044] Cuando se añadieron los compuestos a la composición básica, se fabricó una lámina de vidrio con un grosor de aproximadamente 4 milímetros, dando como resultado una transmisión de luz visible (TD65 de acuerdo con ISO 9050) de al menos un 87 %; una transmitancia de radiación ultravioleta (TUV de acuerdo con ISO 9050) de menos de un 85 %; una transmitancia solar directa (TS de acuerdo con ISO 9050) de no más de un 90 %; una longitud de onda dominante de al menos 500 nm; una pureza de menos de un 2 %; y un tinte de color como se define en la CIE Hunter Lab iluminante C (TD65 y observador estándar a 10°), en los intervalos a^* (verde-rojo) de 1 a -1,5; b^* (azul-amarillo) de 1,0 a -1,0 y que tiene un valor L^* mayor que 95.

[0045] Es común en la industria del vidrio referirse al contenido de hierro total en la composición de vidrio o en la mezcla de fusión de vidrio, como el hierro total expresado como Fe_2O_3 .

[0046] Cuando se funde el vidrio, parte de la cantidad de hierro total se reduce a FeO, mientras que el resto se mantiene como Fe₂O₃. El equilibrio entre los estados de oxidación férrico y ferroso en la mezcla fundida es el resultado de un equilibrio del estado final de oxidación/reducción, que es una mezcla entre el uso de agentes oxidantes o reductores en la mezcla de alimentación y las características de la combustión, por ejemplo, la relación aire-gas usada en el horno para fundir la mezcla. La reducción de férrico a ferroso produce no solo FeO, sino también oxígeno, disminuyendo el peso combinado de los dos compuestos de hierro en el vidrio resultante.

[0047] En consecuencia, el peso combinado del FeO y Fe₂O₃ contenido en la composición de vidrio resultante será menor, menos que el alimentado durante la mezcla y menos que el total del hierro inicial usado expresado como Fe₂O₃. Por este motivo, se entiende que el hierro total es el hierro original expresado como Fe₂O₃, como se usa en el presente documento, como la cantidad de hierro alimentado en la mezcla antes de su reducción. Y se debe entender que el valor de reducción del estado ferroso se define como el peso del óxido ferroso (FeO) expresado como óxido férrico (Fe₂O₃) en el producto de vidrio, dividido entre el porcentaje en peso de hierro total expresado como porcentaje.

[0048] Las propiedades físicas tales como la transmisión de luz visible corresponden a variables calculadas basadas en estándares aceptados internacionalmente. De este modo, la transmisión de luz se evalúa usando el iluminante "D65" y el observador a 10°. El intervalo de longitud de onda usado para estos propósitos es de 380 a 780 nm, integrando valores en forma numérica con intervalos de 10 nm. La transmisión solar directa representa el calor que el vidrio logra en forma directa, evaluándolo de 300 nm a 2500 nm con intervalos de 50 nm, la forma numérica de cálculo usa como valores estándar reconocidos los informados por ISO 9050.

[0049] El cálculo de la transmisión de radiación ultravioleta (UV), implica solo la participación de la radiación UV solar, de forma que se evalúa en el intervalo de 280 a 380 nm de longitud de onda usando intervalos de 5 nm. Para la transmisión de radiación infrarroja (IR), solo se contempla, así como la radiación UV, el intervalo en el que el espectro solar tiene influencia, de modo que se usa el intervalo de la región del infrarrojo cercano es de 800 a 2500 nm, con intervalos de 50 nm. Ambos cálculos usan los valores de radiación solar de la norma ISO 9050.

[0050] La cantidad de calor solar que se transmite a través del vidrio también se puede calcular por la contribución de energía térmica con la que participa cada una de las regiones en la que el espectro solar tiene influencia, que es de la región ultravioleta (300 nm), a la región del infrarrojo cercano (2500 nm), que es de un 3 % para UV, 44 % para el visible y de un 53 % para el IR, sin embargo, los valores de la transmisión de energía solar directa, en la presente invención, se calculan en base de una integración numérica teniendo en cuenta todo el intervalo del espectro solar de 300 a 2500 nm, con intervalos de 50 nm y usando los valores de radiación solar informados por las normas ISO.

[0051] Las especificaciones para la determinación del color tales como la longitud de onda dominante y la pureza de excitación se han derivado de los valores triestímulos (X, Y, Z), que se han adoptado por la Comisión Internacional de Iluminación (CIE), como resultado directo de experimentos implicando a muchos observadores. Estas especificaciones se podrían determinar por el cálculo de los coeficientes tricromáticos X, Y, Z de los valores triestímulos que corresponden a los colores rojo, verde y azul, respectivamente. Los valores tricromáticos se representaron gráficamente en el diagrama de cromaticidad y se compararon con las coordenadas del iluminante "D65" considerado como estándar de iluminación. La comparación proporciona la información para determinar la excitación de pureza de color y su longitud de onda dominante. La longitud de onda dominante define la longitud de onda del color y su valor se encuentra en el intervalo visible, de 380 a 780 nm, mientras que para la pureza de la excitación, cuanto menor es el valor, el más cercano tiende a ser un color neutro. Se puede obtener una comprensión más profunda de los temas a partir del "Handbook of Colorimetry" publicado por el "Massachusetts Institute of Technology", de Arthur C. Hardy, concedido en

[0052] Las variables de color L*, a* y b* del sistema de color de CIELAB Color Space, iluminante D65, observador estándar a 10° también se calculan a través de los valores triestímulos.

[0053] La tabla I muestran los resultados para un primer experimento, en el que se añadieron los compuestos considerados en la presente invención, todos ellos combinados con una composición típica de vidrio de sosa-cal-sílice. Los ejemplos 1-4, 9 y 12-23 no son de acuerdo con la invención.

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7
Colorantes de vidrio (en % en peso)							
% en peso Fe ₂ O ₃	0,0496	0,0518	0,0489	0,0550	0,0535	0,0533	0,0472
% OXIDOREDUCCIÓN (% ferroso)	17,5	16,9	18,5	19,9	18,7	17,0	18,5
ppm Se	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00017	0,00008	0,00012
ppm Co ₃ O ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00024	0,00000	0,00030

ES 2 749 394 T3

ppm CuO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
%CeO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
% TiO ₂	0,026	0,026	0,026	0,026	0,026	0,026	0,026
% NaNO ₃	0,0	0,6	1,2	1,8	0,6	0,6	0,6
	Propiedades y color a 4,0 mm de grosor (ISO9050)						
% transmisión UV (T _{uv})	66,7	67,0	66,1	66,2	63,9	65,5	64,0
% transmisión de luz (T _{D65})	90,9	90,7	90,6	90,7	88,7	90,2	89,0
% transmisión solar total (Ts)	89,0	88,9	88,7	88,5	87,8	88,6	87,9
Color transmitido iluminante 'D65' Y obs. 10° (ASTM E308)							
L*	96,4	96,3	96,2	96,3	95,4	96,1	95,6
a*	-0,46	-0,40	-0,38	-0,41	0,05	-0,11	-0,03
b*	0,39	0,45	0,36	0,28	0,62	0,56	0,18
% pureza de excitación (Pe)	0,3	0,3	0,3	0,2	0,6	0,6	0,1
Longitud de onda dominante (nm)	547	552	551	541	572	568	561

Ejemplo	8	9	10	11	12	13	14
Colorantes de vidrio (en % en peso)							
% Fe ₂ O ₃	0,0637	0,0653	0,0533	0,0533	0,0125	0,0153	0,0153
% OXIDOREDUCCIÓN (% ferroso)	17,8	17,4	17,0	17,0	11,1	10,7	5,0
% Se	0,00002	0,00000	0,00008	0,00008	0,0000	0,0000	0,0000
% Co ₃ O ₄	0,00019	0,00029	0,00000	0,00000	0,0000	0,0000	0,0000
% CuO	0,000	0,000	0,005	0,010	0,000	0,000	0,000
% CeO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10
% TiO ₂	0,026	0,026	0,026	0,026	0,005	0,005	0,005
%NaNO ₃	0,6	0,6	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0
% transmisión UV (T _{uv})	61,8	62,7	65,3	65,0	79,1	77,5	46,8
% transmisión de luz (T _{D65})	89,8	89,6	90,0	89,8	90,0	89,6	90,7
% transmisión solar total (Ts)	87,4	87,6	88,4	88,2	89,8	86,9	88,1
Color transmitido iluminante 'D65' Y obs. 10° (ASTM E308)							
L*	95,9	95,8	96,0	95,9	96,0	95,8	96,3
a*	-0,61	-0,64	-0,26	-0,41	-0,17	-0,20	-0,10
b*	0,21	0,00	0,41	0,26	0,18	0,20	0,33
% pureza de excitación (Pe)	0,2	0,3	0,7	0,9	0,1	0,1	0,2
Longitud de onda dominante (nm)	509	491	561	554	567	564	577

Ejemplo	15	16	17	18	19	20	21

ES 2 749 394 T3

Colorantes de vidrio (en % en peso)							
% Fe ₂ O ₃	0,0153	0,0153	0,0153	0,0153	0,0153	0,0236	0,0236
% OXIDOREDUCCIÓN (% ferroso)	4,4	7,1	15,9	7,7	4,0	6,3	15,3
% Se	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
% Co ₃ O ₄	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
% CuO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
% CeO ₂	0,10	0,05	0,00	0,05	0,10	0,10	0,00
% TiO ₂	0,260	0,261	0,262	0,605	0,605	0,005	0,262
% NaNO ₃	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
% transmisión UV (T _{uv})	46,0	52,5	77,5	52,6	44,0	46,3	72,5
% transmisión de luz (T _{D65})	90,7	90,0	90,7	91,0	89,9	90,7	88,8
% transmisión solar total (Ts)	89,3	89,3	88,7	89,3	89,0	90,0	83,0
Color transmitido iluminante 'D65' Y obs. 10° (ASTM E308)							
L*	96,3	96,0	96,3	96,4	96,0	96,3	95,5
a*	-0,14	-0,19	-0,18	-0,16	-0,24	-0,13	-0,28
b*	0,38	0,44	0,24	0,45	0,52	0,45	0,28
% pureza de excitación (Pe)	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,3	0,2
Longitud de onda dominante (nm)	574	572	569	575	570	575	561

Ejemplo	22	23
Colorantes de vidrio (en % en peso)		
% Fe ₂ O ₃	0,0236	0,0237
% OXIDOREDUCCIÓN (% ferroso)	22,1	13,5
% Se	0,0000	0,0000
% Co ₃ O ₄	0,0000	0,0000
% CuO	0,000	0,000
% CeO ₂	0,00	0,00
% TiO ₂	0,605	0,005
%NaNO ₃	0,0	0,0
% transmisión UV (T _{uv})	72,6	73,4
% transmisión de luz (T _{D65})	91,5	89,4
% transmisión solar total (Ts)	86,1	80,4
Color transmitido iluminante 'D65' Y obs. 10° (ASTM E308)		
L*	96,6	95,7
a*	-0,32	-0,29

b*	0,32	0,30
% pureza de excitación (Pe)	0,2	0,2
Longitud de onda dominante (nm)	559	552

Todas las fusiones se presentaron bajo las mismas condiciones de reducción de oxidorreducción en el lote y también en el horno. Solo se modificó el % en peso de los componentes.

5 **[0054]** En particular, la invención se refiere a un vidrio que presenta una alta transmisión de luz en la región visible (> 87 % y preferentemente > 89 % para un grosor de 4,0 mm); Además, elimina el tinte verdoso indeseable del vidrio, lo que da la presencia del óxido de hierro (Fe_2O_3), que está presente como impureza en algunas materias primas tales como arena, piedra caliza y dolomita. Esto quiere decir que es un vidrio de sosa-cal-sílice con un nivel de hierro de <0,15 % de Fe_2O_3 , preferentemente de <0,06 % sin color, lo que permite la aplicación en otros campos como pintura
10 cerámica sin afectar a la presencia de color en el vidrio; este producto no limita su aplicación para decorar y también se puede usar en ventanas arquitectónicas, cubiertas de estufas, celdas solares y vidrio para automóviles.

[0055] El diseño o la nueva composición tiene la ventaja de usar materiales convencionales, a diferencia de otros tipos de productos tales como los llamados de bajo contenido en hierro, que requiere material de bajo contenido en hierro
15 que puede implicar altos costes de procesamiento y al final, esto puede no ser económicamente factible.

[0056] Por ejemplo, decolorar vidrio de <0,15 % de Fe_2O_3 con la adición de pequeñas concentraciones de selenio proporciona un efecto contrario de intensidad al verde. El selenio es un elemento que le da un tono rosa y se usa en la industria del embalaje con este propósito. Además, se combina con nitrato de sodio como agente oxidante de hierro
20 (R. Bamford).

[0057] El cristal decolorado con "Se" en la etapa previa muestra un color rojizo amarillento claro que se corresponde con el color usado en la mayoría de los envases de vidrio en los que se usa esta técnica. Para compensar el color rojo amarillento no deseado en el flotado de vidrio, se añaden pequeñas cantidades de dióxido de cobalto (Co_3O_4) y/o CuO
25 para neutralizar el color debido a su coloración azul.

[0058] Finalmente, cuando se requiere un tono azul claro para el acabado de bordes de un cristal superior de mesa, se pueden añadir pequeñas concentraciones de óxido cúprico (CuO) a la composición de vidrio de la presente invención, para proporcionar dicho tono azul claro, sin afectar a la transparencia del vidrio. Estas concentraciones
30 están en el intervalo de 0 a 0,01 % en peso.

[0059] A partir de lo anterior, se ha descrito una composición de vidrio y será evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar muchas otras características o mejoras, que se pueden considerar dentro del alcance determinado por las siguientes reivindicaciones.
35

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una composición de vidrio incoloro que tiene una composición de vidrio base, y que comprende, de un 0,005 a un 0,08 % en peso de óxido férrico, de un 0,00002 a un 0,0004 % en peso de Se, de un 0,00003 a un 0,0010 % en peso de Co_3O_4 , de un 0 a un 0,01 % en peso de CuO , de 0 a aproximadamente 0,6 de CeO_2 , de 0,02 a 1 de TiO_2 , y de 0 a 2 de NaNO_3 , teniendo el vidrio una transmisión de luz visible de al menos un 87% para un grosor de vidrio de 4 mm; una transmitancia de radiación ultravioleta solar de menos de un 85 %; y una transmitancia solar directa de no más de un 90 %.
- 10 **2.** La composición de vidrio incoloro como se define en la reivindicación 1, en la que dicho vidrio se produce con un grosor de 4 milímetros.
- 15 **3.** La composición de vidrio incoloro como se define en la reivindicación 1, en la que dicho vidrio tiene los valores L^* , a^* , b^* como se define en la CIE, iluminante D65 y observador estándar a 10° , en los intervalos a^* (verde rojizo) de 1 a - 1,5; b^* (azul-amarillento) de 1,0 a -1,0 y que tiene un valor de L^* mayor que 95.
- 4.** La composición de vidrio incoloro como se define en la reivindicación 1, en la que dicho vidrio tiene una longitud de onda dominante de al menos 490 nm y una pureza de menos de un 2 %.