

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 279**

51 Int. Cl.:

**C03C 3/095** (2006.01)

**C03C 4/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2014 PCT/US2014/034068**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14172300**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2014 E 14723285 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 2986574**

54 Título: **Vidrios de sílice-cal-sosa con bajo contenido en hierro de alta relación redox y con alto contenido en hierro de alta relación redox y procedimientos de fabricación de los mismos**

30 Prioridad:

**15.04.2013 US 201361812006 P**  
**14.04.2014 US 201414252206**

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

**10.07.2020**

73 Titular/es:

**VITRO FLAT GLASS LLC (100.0%)**  
**400 Guys Run Road**  
**Cheswick, PA 15024, US**

72 Inventor/es:

**NAYLOR, MARK O.;**  
**JANSEN, LAWRENCE E. y**  
**SHELESTAK, LARRY J.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 773 279 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

Vidrios de sílice-cal-sosa con bajo contenido en hierro de alta relación redox y con alto contenido en hierro de alta relación redox y procedimientos de fabricación de los mismos

5

**Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere en general a vidrios de sílice-cal-sosa, de alta relación redox, que contienen hierro y a procedimientos de fabricación de los mismos y, más en particular, a vidrios de sílice-cal-sosa con bajo contenido en hierro de alta relación redox y con contenido medio en hierro de alta relación redox y a procedimientos de fabricación de los mismos.

**15 2. Exposición de la tecnología disponible**

Tal como apreciarán los expertos en la materia de fabricación de vidrios de sílice-cal-sosa, los parámetros de interés incluyen, pero no se limitan a, la relación redox y el hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Por ejemplo, y sin limitarse a la exposición, la patente de Estados Unidos n.º 6.962.887 divulga un vidrio que presenta hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el intervalo de más de 0 a 0,02 por ciento en peso ("% en peso") y una relación redox en el intervalo de 0,2 a 0,6. El vidrio resulta estéticamente agradable y útil, por ejemplo, en aplicaciones de mobiliario tales como mesas o estanterías. Además, este vidrio es altamente transparente cuando se observa desde una superficie normal hasta una superficie principal del vidrio, pero presenta un azul estéticamente deseable, es decir, un color de borde azul celeste cuando se observa sobre el borde. Tal vidrio es comercializado por PPG Industries, Inc. bajo la marca registrada "Starphire" de PPG Industries Ohio.

Otro vidrio de interés para la presente exposición es el divulgado en la patente de Estados Unidos n.º 6.313.053. Esta patente divulga un vidrio de color azul que utiliza una composición base de vidrio de sílice-cal-sosa estándar, de manera adicional, hierro y cobalto y, de manera opcional, cromo, como materiales absorbentes de radiación solar y colorantes. El vidrio de color azul presenta hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el intervalo de 0,10 a 1,0 % en peso y una relación redox en el intervalo de más de 0,35 a 0,60. Tal vidrio se considera, a efectos de análisis, un vidrio de sílice-cal-sosa con alto contenido en hierro de alta relación redox. Tal vidrio es comercializado por PPG Industries, Inc. bajo la marca registrada "Solextra" de PPG Industries Ohio.

35 Las composiciones de vidrio de sílice-cal-sosa con bajo contenido en hierro y alto contenido en hierro de alta relación redox pueden prepararse en una operación de refinado asistida por vacío y fundición en múltiples etapas tal como se divulga en las patentes de Estados Unidos n.º 4.792.536 y n.º 5.030.584 y en un sistema de vidrio flotado convencional tal como se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 6.962.887. Las composiciones de vidrio de sílice-cal-sosa con alto contenido en hierro y bajo contenido en hierro de alta relación redox se preparan generalmente en un sistema de vidrio flotado convencional que utiliza combustible oxigenado u oxiacetileno, tal como se divulga en las patentes de Estados Unidos n.º 4.604.123; n.º 6.962.887 y n.º 7.691.763 para obtener o mantener una alta relación redox y los vidrios con bajo contenido en hierro de alta relación redox se pueden fabricar utilizando hornos alimentados con combustible oxigenado, pero, preferiblemente, se fabrican utilizando mezclas de combustible y aire alimentadas en hornos tipo Siemens. Aunque los procedimientos disponibles en la actualidad para la fabricación de los vidrios divulgados en las patentes de Estados Unidos n.º 4.792.536, n.º 5.030.594, n.º 6.313.053 y n.º 6.962.887 son aceptables, existen limitaciones. Más en particular, las limitaciones de interés en la presente exposición consisten en mantener la relación redox de los vidrios dentro de un intervalo de 0,2 a 0,6 y, preferiblemente, dentro del intervalo de 0,35 a 0,6.

50 Tal como apreciarán los expertos en la materia, la relación redox puede incrementarse mediante la adición de azufre (véanse las patentes de Estados Unidos incorporadas) y carbono, por ejemplo, pero sin limitarse a, grafito, carbón y/o petróleo para reducir el hierro férrico ( $\text{Fe}^{+++}$ ) a hierro ferroso ( $\text{Fe}^{++}$ ). Aunque en la actualidad existen procedimientos disponibles para la fabricación de vidrios con bajo contenido en hierro de alta relación redox y alto contenido en hierro de alta relación redox, los expertos en la materia apreciarán que los procedimientos generalmente se adaptan para cumplir con los parámetros del horno. Más en particular, el uso de carbono para aumentar la relación redox de los vidrios de sílice-cal-sosa fabricados utilizando hornos de fabricación de vidrio alimentados con combustible oxigenado, puede provocar cambios de fundición del lote que pueden dar lugar a piedras de sílice. En vista de lo anterior, resultaría ventajoso proporcionar procedimientos para la fabricación de vidrios de sílice-cal-sosa con bajo contenido en hierro y alto contenido en hierro que presenten relaciones redox altas y que se puedan utilizar con independencia del tipo de sistema de calentamiento u horno utilizados para fundir los materiales del lote de vidrio y para eliminar las limitaciones asociadas con los sistemas de calentamiento.

65 El documento WO 01/17920 A1 divulga vidrios absorbentes de radiación infrarroja y ultravioleta de color verde con una transmitancia de luz luminosa de hasta 60 %, que presentan una composición base de vidrio de sílice-cal-sosa y una porción modificadora de la radiación solar y colorante que comprende hierro, cobalto, selenio, cromo y, de manera opcional, titanio. El contenido total de hierro se encuentra dentro de un intervalo de 0,60 a 4 % en peso y la

relación redox se encuentra en el intervalo de 0,2 a 0,4. Los vidrios se producen de acuerdo con la técnica del vidrio flotado sobre un baño de estaño fundido, en el que las cantidades de óxido de estaño pueden migrar a las porciones superficiales del vidrio en el lado que está en contacto con el lote de estaño produciendo niveles de fondo de  $\text{SnO}_2$ , que pueden llegar a ser de hasta 30 ppm en el vidrio flotado.

El documento SU 1 606 477 A1 divulga vidrios de sílice-cal-sosa con una porción de colorante que incluye, entre otros, 0,01-0,5 % en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,01-0,6 % en peso de FeO y, de manera opcional, también de 0,1 a 0,25 % en peso de  $\text{SnO}_2$ . Sin embargo, en este documento, no se mencionan los vidrios que presentan hierro total en el intervalo de más de 0 a 0,8 % en peso en combinación con una relación redox en el intervalo de 0,4 a 0,6 ni con una distribución específica de la concentración de estaño.

El documento JP 2003 095691 A1 se refiere a vidrios de sílice-cal-sosa producidos mediante un procedimiento de flotación que comprende, entre otros, 0,02-0,06 % en peso de hierro total y 0,001-1,0 % en peso de al menos un óxido metálico adicional. Los vidrios generalmente exhiben una relación redox de menos de 0,4.

El documento US 2012/0058880 A1 divulga vidrios de sílice-cal-sosa de alta transmitancia que comprenden de 0,001 a 0,03 % en peso de hierro total y con una relación redox en el intervalo de 0,1 a 0,4. No se menciona el uso de estaño ni compuestos de estaño en estos vidrios, así como tampoco una distribución específica de la concentración de dichos componentes.

### Sumario de la invención

La invención se refiere a un vidrio que presenta un lado de estaño y un lado opuesto de aire, en el que el lado de estaño del vidrio es soportado sobre un baño de estaño fundido durante la formación del vidrio. El vidrio incluye, entre otras cosas, una porción básica de vidrio de sílice-cal-sosa y una porción de colorante. La porción de colorante incluye, entre otras cosas, hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  seleccionado del grupo de hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el intervalo de más de cero a 0,02 por ciento en peso y hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el intervalo de más de 0,02 por ciento en peso a menos de 0,10 por ciento en peso, estando la relación redox en el intervalo de 0,4 a 0,6. El estaño y/o los compuestos que contienen estaño proporcionan estaño en una cantidad dentro del intervalo de más de 0,005 a 5,0 por ciento en peso, proporcionando el estaño y/o el compuesto que contiene estaño una concentración de estaño en el lado de aire del vidrio que es menor que el estaño en el lado de estaño del vidrio.

La invención se refiere, además, a un procedimiento para la fabricación de un vidrio que comprende, entre otras cosas, proporcionar una porción básica de vidrio de sílice-cal-sosa y una porción de colorante. La porción de colorante, incluye, entre otras cosas, hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  seleccionado del grupo de hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el intervalo de más de cero a 0,02 por ciento en peso y hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el intervalo de más de 0,02 por ciento en peso a menos de 0,10 por ciento en peso y estaño y/o compuestos que contienen estaño que proporcionan estaño en una cantidad dentro del intervalo de más de 0,005 a 5,0 por ciento en peso, después de esto fundir la porción de vidrio y la porción de colorante para proporcionar un charco de vidrio fundido, hacer fluir el vidrio fundido en un baño de estaño fundido, desplazar el vidrio fundido sobre la superficie del baño de estaño fundido, mientras se enfría de manera controlable el vidrio y se aplican fuerzas al vidrio para proporcionar un vidrio del grosor deseado, y retirar el vidrio del baño de estaño fundido, en el que la concentración de estaño y/o de compuestos que contienen estaño en el lado de estaño del vidrio es mayor que la concentración de Sn en la porción del cuerpo del vidrio, extendiéndose la porción del cuerpo del vidrio desde el lado de aire del vidrio y terminando cerca del lado de estaño del vidrio.

### Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1A y 1B son una sección horizontal de un horno de fundición de vidrio que puede utilizarse en la implementación de la invención;

La Figura 1A es la sección de fundición del horno y la Figura 1B es la sección de refinado y homogeneización del horno.

La Figura 2 es una sección vertical de la sección de fundición mostrada en la Figura 1A.

La Figura 3 es una vista lateral elevada parcialmente en sección transversal de un aparato de fundición y refinado de vidrio que puede utilizarse en la implementación de la invención.

La Figura 4 ilustra un conjunto de mediciones de muestras de laboratorio de vidrio de sílice-cal-sosa con bajo contenido en hierro para mostrar el efecto del grafito y el dióxido de estaño sobre la relación redox. Una línea recta conecta las mediciones para cada muestra que presenta cantidades similares de grafito. El lote de cada muestra se fundió a una temperatura de 1454 °C (2650 °F).

La Figura 5 ilustra un conjunto de mediciones de muestras de laboratorio de vidrio de sílice-cal-sosa con bajo contenido en hierro con los fines de (1) mostrar el efecto de la temperatura, (2) mostrar el efecto del dióxido de estaño añadido al lote y (3) comparar el dióxido de estaño añadido al lote con el vidrio con dióxido de estaño ya en el vidrio como 100 % de polvo de vidrio. Las muestras estaban libres de grafito y una línea recta conecta muestras de lotes calentados a la respectiva temperatura de fundición.

La Figura 6 ilustra un conjunto de mediciones de muestras de laboratorio de vidrio de sílice-cal-sosa con bajo contenido en hierro que revelan el efecto de los compuestos de estaño sobre la relación redox. El lote se fundió a

1454 °C (2650 °F) y una línea recta conecta las mediciones comunes.

La Figura 7 ilustra un conjunto comparativo de mediciones entre vidrios con bajo contenido en hierro producidos durante un ensayo en planta, en un horno real, en condiciones reales de funcionamiento y vidrios con bajo contenido en hierro procedentes de fundiciones de laboratorio.

5 La Figura 8 ilustra un conjunto de mediciones de muestras de vidrio de sílice-cal-sosa con alto contenido en hierro (no de acuerdo con la presente invención) que revelan el efecto del grafito, la temperatura, el dióxido de estaño y el estaño sobre la relación redox. Una línea recta conecta las mediciones comunes.

La Figura 9 es una vista lateral fragmentada de una tira de vidrio soportada sobre un baño de estaño fundido.

## 10 Descripción detallada de la invención

Tal como se usa en la siguiente exposición, los términos de espacio o dirección, tales como "superior", "inferior" y similares, se refieren a la invención tal como se muestra en las figuras de los dibujos. Sin embargo, debe entenderse que la invención puede asumir diversas orientaciones alternativas y, en consecuencia, dichos términos no deben considerarse como limitantes. A menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan dimensiones, características físicas, cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc. utilizados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los valores numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretenden obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos declarados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias. Además, debe entenderse que todos los intervalos descritos en el presente documento incluyen los valores de intervalo inicial y final y abarcan cualquiera y todos los subintervalos incluidos en los mismos. Por ejemplo, debe considerarse que un intervalo establecido de "1 a 10" incluye todos y cada uno de los subintervalos entre (e inclusive) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10, es decir, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo de 1 o más y terminan con un valor máximo de 10 o menos, por ejemplo, 5,5 a 10. Además, tal y como se utiliza en el presente documento, el término "encima" significa formado, aplicado, depositado, o provisto sobre la superficie, aunque no necesariamente en contacto con la misma. Por ejemplo, una capa de revestimiento formada o aplicada "encima" de una superficie de sustrato no excluye la presencia de una o más capas de revestimiento o películas de la misma composición o de composición diferente situadas entre la capa de revestimiento formada y la superficie del sustrato. Además, el término "sobre" significa formado, aplicado, depositado o provisto sobre la superficie y en contacto con la misma.

35 En una realización no limitante de la invención, la invención se implementa fabricando vidrios de sílice-cal-sosa que presentan un bajo contenido en hierro, por ejemplo, pero sin limitarse a, hierro total  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el intervalo de más de 0,00-0,02 % en peso y una relación redox en el intervalo de 0,4-0,6, por ejemplo, pero sin limitarse a, un vidrio divulgado en la patente de Estados Unidos n.º 6.962.887.

40 Toda referencia a cantidades de la composición, a menos que se especifique lo contrario, es "en porcentaje en peso" basándose en el peso total de la composición final del vidrio. El contenido de "hierro total" de las composiciones de vidrio divulgadas en el presente documento se expresa en términos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de acuerdo con la práctica analítica estándar, con independencia de la forma realmente presente. Del mismo modo, la cantidad de hierro en el estado ferroso se declara como FeO, aunque en realidad no esté presente en el vidrio como FeO. El término "redox" y las expresiones "relación redox" o "relación redox de hierro" indican la cantidad de hierro en el estado ferroso (expresado como FeO) dividido entre la cantidad de hierro total en el estado férrico (expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Tal como se utiliza en el presente documento, los vidrios de sílice-cal-sosa que presentan hierro total (expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en el intervalo de más de 0 a 0,02 % en peso son vidrios de sílice-cal-sosa con bajo contenido en hierro, los vidrios que presentan hierro total en el intervalo de igual y superior a 0,02 a 0,10 % en peso son vidrios de sílice-cal-sosa con contenido medio en hierro y los vidrios de sílice-cal-sosa que presentan hierro total en el intervalo de igual y superior a 0,10 % en peso son vidrios con alto contenido en hierro. En general, y sin limitarse a la invención, los vidrios de sílice-cal-sosa con alto contenido en hierro presentan hierro total en el intervalo de igual y superior a 0,10 % en peso a 2,0 % en peso, de igual y superior a 0,10 % en peso a 1,5 % en peso, de igual y superior a 0,10 % en peso a 0,10 % en peso y de igual y superior a 0,10 % en peso a 0,80 % en peso.

55 La relación redox alta se encuentra en el intervalo de igual a 0,4 a 0,6. Sin embargo, la invención no se limita a la misma y contempla intervalos de 0,4 a 0,6 y 0,5 a 0,6. El vidrio divulgado en la patente de Estados Unidos n.º 6.962.887 presenta una relación redox en el intervalo de 0,2-0,6 y un hierro total (expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en el intervalo de más de 0 a igual a 0,02 % en peso y es un vidrio de sílice-cal-sosa con bajo contenido en hierro. El vidrio divulgado en la patente de Estados Unidos n.º 6.313.053 presenta una relación redox en el intervalo de 0,2-0,6 y un hierro total (expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en el intervalo de igual a 0,10 % en peso a 0,90 % en peso y es un vidrio de sílice-cal-sosa con alto contenido en hierro.

65 Tal como se puede apreciar a continuación, la invención se dirige a la fabricación de vidrios de sílice-cal-sosa con contenido medio en hierro de alta relación redox y vidrios de sílice-cal-sosa con bajo contenido en hierro de alta relación redox y no se limita a las propiedades ópticas, por ejemplo, transmisión y absorción ultravioleta, visible e IR,

y al color del vidrio y las propiedades físicas, por ejemplo, grosor del vidrio. Al definir una realización no limitante de un vidrio de la invención, se puede hacer referencia a intervalos o valores específicos de transmisión y absorción ultravioleta, visible e IR, y/o color del vidrio y/o propiedades físicas, por ejemplo, grosor del vidrio, para identificar un vidrio específico de la invención y/o un vidrio fabricado mediante la implementación de la invención. A continuación, se presentan aditivos comunes, por ejemplo, aditivos de color que se añaden a los materiales del lote de vidrio y/o el vidrio fundido para alterar las propiedades ópticas y físicas de los vidrios de la invención.

El contenido de "azufre" de las composiciones de vidrio divulgadas en el presente documento se expresa en términos de  $\text{SO}_3$  de acuerdo con la práctica analítica estándar, con independencia de la forma en realidad presente.

Tal como se utiliza en el presente documento, los valores de "transmitancia visible" y "longitud de onda dominante" son los determinados utilizando el iluminante C de CIE convencional y el ángulo de observación de 2 grados. Los expertos en la materia comprenderán que las propiedades tales como la transmitancia visible y la longitud de onda dominante se pueden calcular con un grosor equivalente estándar, por ejemplo, de 5,5 milímetros ("mm"), aun cuando el grosor real de una muestra de vidrio medida sea diferente del grosor estándar.

Una realización no limitante de la presente invención se implementa para fabricar un vidrio con bajo en hierro de alta relación redox, por ejemplo, pero sin limitarse a, del tipo divulgado en la patente de los Estados Unidos n.º 6.962.887, que proporciona un vidrio estéticamente deseable con una alta transmitancia de luz visible en una dirección normal (es decir, perpendicular) a una lámina de vidrio, pero que presenta un color de borde azul o azul celeste estéticamente agradable cuando se observa sobre el borde. Por "alta transmitancia de luz visible" se entiende una transmitancia de luz visible superior o igual al 85 %, tal como superior o igual al 87 %, tal como superior o igual al 90 %, tal como superior o igual al 91 %, tal como superior o igual al 92 %, con un grosor equivalente de 5,5 mm para vidrios con un grosor de lámina de 2 mm a 25 mm. Por "luz visible" se entiende radiación electromagnética que tiene una longitud de onda en el intervalo de 380 nanómetros (nm) a 770 nm. Por "color de borde azul" o "color de borde azul celeste" se entiende que el vidrio presenta una longitud de onda dominante en el intervalo de 480 nanómetros ("nm") a 510 nm, tal como en el intervalo de 485 nm a 505 nm, tal como en el intervalo de 486 nm a 500 nm, tal como en el intervalo de 487 nm a 497 nm, cuando se observa sobre el borde con un grosor equivalente de 5,5 mm.

Tal como se puede apreciar, la invención no se limita a los aditivos de color expuestos anteriormente y en la puesta en práctica de la invención puede utilizarse cualquier aditivo de color para un vidrio de sílice-cal-sosa conocido en la técnica, tal como, por ejemplo, pero sin limitarse a, los colorantes seleccionados del grupo de  $\text{CoO}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y combinaciones de los mismos.

Tal como se podrá apreciar a continuación, la invención no se limita al procedimiento y/o al equipo para implementar la invención con el fin de fabricar vidrios de la invención y cualquiera de los procedimientos y/o equipos de fabricación de vidrio conocidos en la técnica pueden utilizarse para la puesta en práctica de la invención.

Con referencia a las Figuras 1 y 2, según sea necesario, se muestra un horno 20 convencional de fundición de vidrio y refinado sin vacío, de alimentación continua, con inyectores de tanque cruzado que presenta un compartimento formado por un fondo 22, un techo 24 y paredes laterales 26, compuestos de materiales refractarios. Los materiales del lote de vidrio 28 se introducen, de cualquier manera conveniente o habitual, a través de la abertura de entrada 30, en una extensión 32 del horno 20 conocida como fuente de carga para formar un manto 34 que flota sobre la superficie 36 del vidrio fundido 38. La progresión general del vidrio tal como se muestra en las Figuras 1A y 1B es de izquierda a derecha en las figuras, hacia el extremo de entrada de una cámara de formación de vidrio 40 del tipo utilizado en la técnica para la fabricación de vidrio plano flotado.

Las llamas (no mostradas) para fundir los materiales del lote 28 y calentar el vidrio fundido 38 salen de los orificios del quemador 42 espaciados a lo largo de las paredes laterales 26 (véase la Figura 2) y se dirigen hacia y a través de la superficie 36 del vidrio fundido 38. Tal como conocen 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 orificios sobre un lado del tanque 20, cuando los gases de escape del horno se desplazan a través de los orificios en el lado opuesto del horno. Durante la segunda mitad del ciclo de calentamiento, se invierte la función de los orificios y los orificios de escape son los orificios de encendido y los orificios de encendido son los orificios de escape. Los ciclos de combustión de los hornos del tipo mostrado en las Figuras 1 y 2 son muy conocidos en la técnica y no se considera necesaria una mayor explicación. Tal 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 destinadas a calentar los materiales del lote y el vidrio fundido. Para un análisis sobre el uso de oxígeno y gas combustible en el horno del tipo mostrado en la Figura 1, puede hacerse referencia a las patentes de Estados Unidos n.º 4.604.123; n.º 6.962.887; n.º 7.691.763 y n.º 8.420.928.

Los materiales del lote de vidrio 28 a medida que se desplazan aguas abajo desde el extremo de alimentación del lote o la pared del extremo de la fuente de carga 46 se funden en la sección de fundición 48 del horno 20 y el vidrio fundido 38 se desplaza a través de la cintura 54 hasta la sección de refinado 56 del horno 20. En la sección de refinado 56, se eliminan las burbujas del vidrio fundido 38 y el vidrio fundido 38 se va mezclando u homogeneizando

a medida que 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 charco de metal fundido (no mostrado) contenido en la cámara de formación de vidrio 40. A medida que el vidrio fundido 38 suministrado se desplaza a través de la cámara de formación de vidrio 40 sobre el charco de metal fundido (no mostrado), el vidrio fundido se dimensiona y se enfría. Una tira de vidrio dimensionalmente estable (no mostrada) sale de la cámara de formación de vidrio 40 y hacia dentro de un túnel de recocido (no mostrado). El aparato para la fabricación de vidrio del tipo mostrado en las Figuras 1 y 2 y del tipo expuesto anteriormente es muy conocido en la técnica y no se considera necesaria ninguna explicación adicional.

En la Figura 3 se muestra un equipo de fundición y refinado de vidrio al vacío 78 alimentado de forma continua para fundir materiales del lote de vidrio y refinar el vidrio fundido. Los materiales del lote 80, preferiblemente en estado pulverulento, se alimentan a la cavidad 82 de un recipiente de licuefacción, por ejemplo, un tambor rotativo 84. Una capa 86 de material del lote 80 es retenida sobre las paredes interiores del recipiente 84 con la ayuda de la rotación del tambor y sirve de revestimiento aislante. A medida que el material del lote 80 sobre la superficie del revestimiento 84 se expone al calor dentro de la cavidad 82, forma una capa licuada 88 que fluye desde una abertura de drenaje central 90 en el fondo 92 del recipiente 84 hasta un recipiente de disolución 94 para completar la disolución de partículas no fundidas en el material licuado procedente del recipiente 84.

Una válvula 96 controla el flujo de material del recipiente de disolución 94 al interior de un recipiente vertical recto, generalmente cilíndrico 98 que presenta un revestimiento refractario interior de cerámica (no mostrado) envuelto en una carcasa hermética, refrigerada por agua 100. Una corriente fundida 102 de vidrio refinado cae libremente desde el fondo del recipiente de refinado 98 y puede pasar a una etapa posterior del procedimiento de fabricación del vidrio. Para un análisis detallado sobre el funcionamiento del equipo 78 mostrado en la Figura 3, puede hacerse referencia a la patente de Estados Unidos n.º 4.792.536.

Los vidrios de la invención pueden fabricarse utilizando cualquier procedimiento de fabricación de vidrio conocido. Por ejemplo, pero sin limitarse a la invención, los vidrios con bajo contenido en hierro y contenido medio en hierro de alta relación redox de la invención se pueden fabricar en la operación de refinado asistida por vacío y fundición en múltiples etapas que se muestra en la Figura 3. La etapa de refinado de este procedimiento conocido se realiza bajo vacío para reducir la concentración de gases disueltos y componentes gaseosos volátiles, en particular componentes que contienen azufre. Como apreciará un experto en la materia, puede resultar ventajoso eliminar componentes que contienen azufre de ciertas composiciones de vidrio flotado, puesto que la combinación de azufre con hierro en el vidrio puede dar como resultado una coloración ámbar del vidrio a relaciones redox altas, por ejemplo, relaciones redox de hierro superiores a 0,4, especialmente superiores a 0,5, debido a la formación de sulfuro férrico (también conocido de forma convencional como sulfuro de hierro o polisulfuro de hierro). El sulfuro férrico puede formarse en todo el vidrio masivo o en vetas o capas de una lámina de vidrio. Tal y como se utiliza en el presente documento, la expresión "vidrio masivo" significa la porción interna de un trozo de vidrio, tal como una lámina de vidrio, que no se altera químicamente en el procedimiento de formación del vidrio. Para una lámina de vidrio de 2 milímetros ("mm") o más gruesa fabricada mediante un procedimiento de vidrio flotado, el vidrio masivo no incluye la región externa del vidrio adyacente a la superficie del vidrio, por ejemplo, las 25 micras externas (medidas desde la superficie del vidrio). La eliminación de componentes de azufre gaseoso en la etapa de refinado al vacío de este procedimiento conocido ayuda a evitar la formación de sulfuro férrico en el vidrio y, por lo tanto, ayuda a evitar la coloración ámbar.

En la implementación preferida de la invención, el vidrio de la invención se fabrica utilizando un sistema convencional de vidrio flotado sin vacío. Por sistema de vidrio flotado "convencional" o "sin vacío" se entiende que el vidrio fundido no se somete a una etapa de vacío tal como la de las patentes de Estados Unidos n.º 4.792.536 y n.º 5.030.594 durante las operaciones de fundición o refinado del vidrio. En una realización de la invención, el vidrio puede estar esencialmente libre de azufre. Por "esencialmente libre de azufre" se entiende que no se realiza ninguna adición deliberada de compuestos que contienen azufre a la composición de vidrio. Sin embargo, trazas de azufre pueden estar presentes en el vidrio debido a las impurezas en los materiales del lote u otras fuentes, incluyendo el polvo de vidrio. Por "trazas de azufre" se entiende azufre en el intervalo de más de 0 % en peso a 0,03 % en peso. En otra realización, los materiales que contienen azufre, tales como auxiliares de refinado que contienen azufre, pueden añadirse deliberadamente a la composición de vidrio, por ejemplo, para mejorar las características de fundición de los materiales del lote de vidrio. Sin embargo, en esta realización, si tales materiales que contienen azufre se añaden deliberadamente, los mismos se pueden añadir de tal manera que el contenido de azufre retenido (por ejemplo, la cantidad promedio de SO<sub>3</sub> que queda en el vidrio masivo resultante) es inferior o igual a 0,2 % en peso, tal como inferior o igual a 0,15 % en peso, tal como inferior a 0,11 % en peso, tal como inferior o igual a 0,1 % en peso, tal como inferior o igual a 0,08 % en peso, tal como inferior o igual a 0,05 % en peso. En una realización, el azufre residual puede estar en el intervalo de 0,005 % en peso a 0,2 % en peso.

Tal como se mencionó anteriormente y como se muestra en las Figuras 1 y 2, los sistemas de vidrio flotado convencionales normalmente incluyen un horno o fundidor dentro del cual se colocan los materiales del lote de vidrio para su fundición. En una implementación de la invención, el fundidor puede ser un horno de combustible de oxígeno en el que el combustible se mezcla con oxígeno con el fin de suministrar calor para fundir los materiales del lote. En otra implementación de la invención, el fundidor puede ser un fundidor de combustible de aire convencional

en el que el aire se mezcla con el combustible de combustión con el fin de proporcionar calor para fundir los materiales del lote. En otra implementación adicional de la invención, el fundidor puede ser un fundidor de tipo híbrido en el que un fundidor convencional de tipo aire se suplementa con lanzas de oxígeno para complementar el aire calentado con oxígeno antes de la combustión.

5 Una diferencia entre los vidrios fabricados de materiales del lote fundidos en un horno de combustible de oxígeno y un fundidor de combustible de aire convencional es que el vidrio fabricado de materiales del lote fundidos en un horno de combustible de oxígeno normalmente presenta un contenido de agua en el intervalo de 425-600 partes por millón, mientras que el vidrio fabricado de materiales del lote fundidos en un fundidor de combustible de aire convencional generalmente presenta un contenido de agua en el intervalo de 200-400 partes por millón y el vidrio  
10 fabricado de 100 % de polvo de vidrio fundido en un horno de combustible de oxígeno normalmente presenta un contenido de agua de aproximadamente 700 partes por millón. En la implementación preferida de la invención, los materiales del lote de vidrio se funden en un horno de combustible de oxígeno o un fundidor de combustible de aire convencional. En la siguiente exposición de la invención, la invención se implementa utilizando un horno de  
15 combustible de oxígeno, sin embargo, la invención no se limita a esto y la misma se puede poner en práctica utilizando cualquier tipo de sistema de fundición de vidrio.

En una realización no limitada de la invención, la relación redox se encuentra dentro del intervalo de 0,4 a 0,6, y el hierro total ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se encuentra dentro del intervalo de más de 0 a 0,02 % en peso y en otra realización no limitada  
20 de la invención, la relación redox se encuentra dentro del intervalo de 0,4 a 0,6 y el hierro total ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se encuentra dentro del intervalo de más de 0,02 a 0,10 % en peso. En la implementación de la invención, se introducen materiales del lote típicos para la fabricación de vidrio de sílice-cal-sosa en el fundidor, el horno 20 mostrado en la Figura 1 y el horno 84 mostrado en la Figura 3. Los materiales del lote típicos para una composición de vidrio de sílice-cal-sosa incluyen arena, ceniza de sosa, piedra caliza, alúmina y dolomita. Tal como apreciará un experto en  
25 la materia, los materiales del lote de sílice-cal-sosa convencionales también incluyen ayudantes de fundición y refinado, tales como escoria salina (sulfato de sodio). La escoria salina también puede ser un oxidante cuando se incorpora al lote de vidrio. Tal como se ha expuesto anteriormente, la presencia de azufre con hierro puede llevar a una coloración ámbar o amarillenta en la superficie inferior de la tira de vidrio flotado debido a la formación local de polisulfuros de hierro en o cerca de la superficie inferior del vidrio. Por lo tanto, en un aspecto de la invención, para  
30 reducir el sulfato retenido y la posterior coloración del polisulfuro de hierro, se añaden deliberadamente materiales auxiliares de fundición y refinado que no contienen azufre, por ejemplo, escoria salina, a los materiales del lote de vidrio. Debido a la ausencia de la escoria salina, la fundición de los materiales del lote puede ser más difícil de lo que sería con la escoria salina. Por lo tanto, para compensar la ausencia de escoria salina, se puede incrementar la temperatura en el fundidor y/o se puede reducir el rendimiento del fundidor para proporcionar una fundición  
35 suficiente de los materiales del lote. Se pueden seleccionar materiales de lote típicos para fabricar vidrio de sílice-cal-sosa con el fin de proporcionar un producto de vidrio final que presente un vidrio con contenido medio en hierro de alta relación redox, o un vidrio con bajo contenido en hierro, de alta relación redox, que incorpore los ingredientes en los intervalos de porcentaje en peso que se muestran en siguiente Tabla 1:

Tabla 1

Ingrediente	Intervalo del ingrediente en porcentaje en peso
$\text{SiO}_2$	65-75
$\text{Na}_2\text{O}$	10-20
$\text{CaO}$	5-15
$\text{MgO}$	0-5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0-5
$\text{K}_2\text{O}$	0-5
$\text{SnO}_2$	mayor de 0 a 5

40 En la realización no limitante preferida de la invención, la relación redox se incrementa mediante la adición de estaño solo y/o en combinación con otros aditivos a los materiales del lote de vidrio y/o el vidrio fundido y/o incrementos de temperatura para fundir los materiales del lote de vidrio y/o calentar el vidrio fundido, con el fin de reducir el hierro férrico ( $\text{Fe}^{+++}$ ) a hierro ferroso ( $\text{Fe}^{++}$ ). Tal como se puede apreciar, la invención contempla el cambio de las  
45 operaciones de vidrio de la fabricación de vidrios de sílice-cal-sosa que presentan una baja relación hierro-redox a vidrios de sílice-cal-sosa que presentan una alta relación hierro-redox y el cambio de las operaciones de vidrio de la fabricación de vidrios de sílice-cal-sosa que presentan una alta relación hierro-redox a vidrios de sílice-cal-sosa que presentan una baja relación hierro-redox.

50 La siguiente exposición se dirige a los aditivos para reducir el hierro férrico ( $\text{Fe}^{+++}$ ) a hierro ferroso ( $\text{Fe}^{++}$ ) con el fin de aumentar la relación redox y/o mantener la relación redox en el intervalo de 0,4 a 0,6. El vidrio en esta realización no limitante de la invención es un vidrio con bajo contenido en hierro de alta relación redox del tipo divulgado, pero sin limitarse al mismo, en el documento USPN 6.962.887. Para proporcionar el color azul celeste del borde, se puede añadir una porción de colorante a los materiales del lote. En una realización, la porción de colorante puede  
55 incluir uno o más compuestos que contienen hierro, siendo el hierro total ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) inferior al 0,02 % en peso, tal como en el intervalo de 0,007 a 0,02 % en peso. Los colorantes adicionales o alternativos pueden incluir uno o más de

5 óxido de cobalto (CoO), tal como en el intervalo de 0 ppm a 5 ppm, óxido de neodimio (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en el intervalo de 0 % en peso a 0,1 % en peso y/u óxido de cobre (CuO) en el intervalo de 0 % en peso a 0,03 % en peso. La relación redox del vidrio puede controlarse de acuerdo con la invención de modo que se encuentre dentro del intervalo de 0,4 a 0,6, tal como 0,4-0,5, tal como 0,6. En una realización de la invención, los materiales del lote de vidrio pueden estar esencialmente libres de azufre, es decir, no se realiza ninguna adición deliberada de materiales que contienen azufre a los materiales del lote. Sin embargo, tal como apreciará un experto en la materia, el azufre podría estar presente a partir de otras fuentes, tales como impurezas en los materiales del lote y/o en el polvo de vidrio.

10 Si la escoria salina se elimina totalmente de los materiales del lote, además de mayores dificultades de fundición, la relación redox del vidrio puede aumentar hasta el punto en que se pueden formar polisulfuros en el vidrio masivo, proporcionando así al vidrio masivo un tinte ámbar. Para controlar la relación redox del vidrio, se pueden añadir oxidantes que no contienen azufre a los materiales del lote en lugar de la escoria salina para oxidar el Fe<sup>++</sup> a Fe<sup>+++</sup> con el fin de reducir la relación redox. Un ejemplo no limitante de dicho material es el nitrato de sodio (NaNO<sub>3</sub>). Si bien el nitrato de sodio puede evitar que la relación redox del vidrio aumente hasta el punto en que la formación de polisulfuro bruto da como resultado un tinte ámbar poco deseable en el vidrio masivo, el nitrato de sodio puede llevar a la producción de emisiones de NO<sub>x</sub> durante el procedimiento de producción del vidrio. Estas emisiones de NO<sub>x</sub> pueden tratarse de manera convencional antes de liberar los gases del fundidor a la atmósfera para cumplir con las restricciones gubernamentales sobre las emisiones de NO<sub>x</sub>.

20 En una realización adicional, se pueden añadir óxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>) y óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>) a los materiales del lote para controlar la relación redox. El óxido de manganeso se utiliza en una concentración de 0-1,0 % en peso y, preferiblemente, de más de 0 a 1,0 % en peso. El óxido de cerio puede resultar muy efectivo incluso a concentraciones en el intervalo de más de 0 % en peso a 0,2 % en peso, tal como inferiores o iguales a 0,1 % en peso. Un resultado del uso de óxido de cerio es que puede provocar fluorescencia superficial cuando el vidrio se expone a la luz ultravioleta, tal como la presente en la luz solar normal.

30 En otra realización adicional de la invención, en lugar de eliminar por completo la escoria salina de los materiales del lote, se puede añadir una mezcla de escoria salina y uno o más materiales oxidantes que no contienen azufre, tales como, pero sin limitarse a, nitrato de sodio, dióxido de manganeso y/o óxido de cerio, a los materiales del lote para ayudar en la fundición y el refinado de los materiales del lote. Si la escoria salina está presente, la introducción inicial de materiales oxidantes que no contienen azufre puede resultar en una mayor retención de sulfato, pero en última instancia, la cantidad de escoria salina añadida a los materiales del lote puede controlarse para proporcionar un producto final de vidrio que esté sustancialmente libre de azufre. Por "sustancialmente libre de azufre" se entiende que el azufre residual (es decir, SO<sub>3</sub>) en el vidrio masivo es inferior o igual a 0,2 % en peso, tal como inferior o igual a 0,15 % en peso, tal como inferior o igual a 0,11 % en peso, tal como inferior o igual a 0,1 % en peso, tal como inferior o igual a 0,08 % en peso, tal como inferior o igual a 0,05 % en peso. La utilización tanto de escoria salina como de agentes oxidantes que no contienen azufre permite mantener las condiciones de fundición y refinado de los materiales del lote de vidrio y la relación redox del vidrio sin conducir a la formación indeseable de polisulfuros en la región adyacente al fondo del vidrio.

40 En otra realización adicional de la invención, el fundidor puede ser un horno de combustible de oxígeno. Se ha observado que para los materiales del lote que presentan un nivel determinado de escoria salina, el sulfato retenido en el vidrio resultante cuando los materiales del lote se funden utilizando un horno de combustible de oxígeno es menor que el retenido para la misma composición del lote de vidrio utilizando un horno de aire convencional. Por lo tanto, puede añadirse escoria salina u otro oxidante que contiene azufre a los materiales del lote y fundirse en un horno de combustible de oxígeno para proporcionar un menor contenido de sulfato retenido que el que estaría presente si la misma composición del lote se fundiera en un horno de combustible de aire convencional. En esta realización, el material del lote que contiene azufre debe añadirse a un nivel para proporcionar un producto de vidrio que esté sustancialmente libre de azufre.

50 Por lo tanto, tal como se ha expuesto anteriormente, la formación de coloración ámbar indeseable en el vidrio puede reducirse o eliminarse mediante el ajuste y/o la selección de los componentes de la composición de vidrio. Sin embargo, en otro aspecto de la invención, esta coloración ámbar indeseable puede ser modificada controlando de manera adicional o alternativa la cantidad de hierro disuelto en el metal fundido del baño de metal fundido.

55 En un procedimiento de vidrio flotado, el vidrio fundido fluye desde un horno a un charco de estaño fundido en un baño de flotación para formar una tira de vidrio flotado. Durante el proceso de flotación, el oxígeno de la superficie inferior de la tira de vidrio flotado, es decir, la superficie de la tira en contacto con el estaño fundido, puede difundirse en el estaño fundido. En consecuencia, los iones multivalentes en la superficie inferior del vidrio pueden reducirse químicamente. Por ejemplo, el azufre en o cerca de la superficie inferior del vidrio puede reducirse de S<sup>+6</sup> (azufre hexavalente) a S<sup>2-</sup> (sulfuro). Estos sulfuros pueden hacer reacción con el hierro, en particular, el hierro férrico (Fe<sup>3+</sup>), para formar polisulfuros de hierro en la superficie inferior de la tira de vidrio. El hierro ya puede estar presente en el vidrio o, en algunos casos, el hierro presente en el estaño fundido puede difundirse en la superficie inferior del vidrio para hacer reacción con los sulfuros. El polisulfuro de hierro es un colorante potente y puede producir una región o capa de color ámbar de varias micras de grosor en el fondo de la tira de vidrio. Por lo tanto, si se mirara a través del borde de la lámina de vidrio resultante en un ángulo oblicuo, la región de coloración ámbar en la parte

inferior del vidrio puede hacer que el vidrio azul parezca verde o verde amarillento. Este cambio de color del borde del vidrio percibido en ángulos de visión oblicuos no es estéticamente deseable para la mayoría de las aplicaciones. El efecto indeseable de la coloración ámbar en la superficie inferior del vidrio también puede estar presente en otros vidrios polarizados, tales como los que tienen un color de vidrio masivo verde o verde azulado.

5 Tal como apreciará un experto en la materia de fabricación de vidrio, el vidrio flotado con contenido medio en hierro y el vidrio flotado con bajo contenido en hierro son particularmente susceptibles a una formación de pliegues iridiscentes en la superficie inferior. Durante el proceso de formación de vidrio flotado, el óxido de estaño (SnO) del baño de estaño puede difundirse en la superficie inferior de la tira de vidrio flotado. Cuando el vidrio resultante se vuelve a calentar en presencia de oxígeno, por ejemplo, aire, tal como durante las operaciones de doblado, templado o pandeado, el óxido de estaño altamente concentrado (SnO) sobre la superficie inferior del vidrio puede oxidarse para formar dióxido de estaño (SnO<sub>2</sub>). La posterior expansión del volumen microscópico puede provocar la aparición de una neblina iridiscente en el vidrio. La patente de Estados Unidos n.º 3.305.337 enseña que la adición de ciertos elementos reactivos, incluyendo el hierro, al baño de estaño permite capturar oxígeno, reduciendo así la migración de óxido de estaño al fondo del vidrio y, por lo tanto, el potencial de formación de pliegues. En condiciones de equilibrio, se alcanzará una concentración determinada de hierro en el estaño fundido en función de la concentración de hierro en el vidrio. Por ejemplo, mientras se produce un vidrio flotado con contenido medio en hierro con una concentración de 0,1 % en peso de óxido de hierro, la concentración de equilibrio del hierro en el baño de estaño fundido puede ser de aproximadamente 0,01 % en peso de Fe. Si la concentración de hierro en el estaño se incrementa al 0,04 % en peso mediante una adición deliberada de hierro para reducir el potencial de formación de pliegues, la mayor difusión del hierro del baño de estaño en la superficie inferior del vidrio puede aumentar la concentración promedio de hierro en la superficie inferior del vidrio hasta aproximadamente el 0,2 % en peso de óxido de hierro. Este hierro adicional en la superficie inferior del vidrio puede reaccionar con azufre (particularmente sulfuros S<sup>-2</sup>) para formar polisulfuros de hierro que producen un centro de color ámbar. Por lo tanto, para disminuir la formación de los centros de color de polisulfuro de hierro en la superficie inferior del vidrio, el estaño fundido está sustancialmente libre de hierro. Por "sustancialmente libre de hierro" se entiende que no hay o no se añade hierro deliberadamente al estaño fundido. En una realización, la concentración de hierro (Fe) en el estaño fundido es inferior o igual a 0,05 % en peso, tal como inferior o igual a 0,04 % en peso, tal como inferior o igual a 0,03 % en peso, tal como inferior o igual a 0,02 % en peso, tal como inferior o igual a 0,01 % en peso basándose en el peso total del metal fundido. Por lo tanto, en un aspecto de la invención, no se añade hierro deliberadamente al estaño fundido, por ejemplo, durante dos o más meses antes de o durante la producción del vidrio con bajo contenido en hierro de la invención.

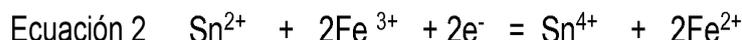
35 Como apreciará un experto en la materia, aunque no se puede añadir deliberadamente hierro al estaño fundido, concentraciones de hierro mayores que las deseadas anteriormente podrían estar presentes en el estaño fundido como consecuencia de la producción previa de vidrio con un contenido en hierro más alto que los intervalos deseados descritos anteriormente. Por lo tanto, el estaño fundido puede tratarse, por ejemplo, limpiarse, para eliminar el hierro disuelto tal como se divulga en el documento USPN 6.962.887.

40 A continuación, la exposición se dirige a realizaciones no limitantes de la invención para aumentar la relación redox mediante la adición de estaño y compuestos que contienen estaño a los materiales del lote de vidrio y/o al vidrio fundido para reducir el hierro férrico (Fe<sup>+++</sup>) a hierro ferroso (Fe<sup>++</sup>). En la implementación preferida de la invención, se añaden estaño y/o compuestos que contienen estaño a los materiales del lote de vidrio y/o al vidrio fundido de cualquier manera conveniente, por ejemplo, pero sin limitarse a (1) añadiendo SnO<sub>2</sub> y/o sulfato de estaño ("SnS") a los materiales del lote de vidrio como un polvo seco, (2) añadiendo gránulos de SnO<sub>2</sub> a los materiales del lote de vidrio, (3) añadiendo polvo de vidrio al material del lote, presentando el polvo de vidrio un revestimiento de SnO<sub>2</sub> encima de y/o sobre una superficie de vidrio, y/o polvo de vidrio que presenta estaño y/o compuestos que contienen estaño dentro del cuerpo del vidrio, (4) añadiendo partículas molidas de estaño y/o compuestos que contienen estaño, por ejemplo, pero sin limitarse a, Sn, SnO<sub>2</sub> y SnS a los materiales del lote de vidrio, (6) mezclando SnO<sub>2</sub> seco con un líquido para producir una suspensión y añadiendo la suspensión a los materiales del lote, (7) haciendo burbujear un gas que contiene estaño, por ejemplo, pero sin limitarse a, halógenos de estaño, por ejemplo, pero sin limitarse a, cloruro de estaño ("SnCl<sub>4</sub>") dentro del vidrio fundido en el horno o fundidor utilizando los burbujeadores 150 mostrados en las Figuras 1A y 2, (8) añadiendo compuestos de organoestaño y halógenos que contienen compuestos de organoestaño, por ejemplo, pero sin limitarse a, Sn(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>H.

55 En la implementación preferida de la invención, se añade estaño y/o dióxido de estaño al lote de vidrio y al vidrio fundido en el horno 20 (Figura 1A) o fundidor 84 (Figura 3). Sin embargo, la invención no se limita a los mismos y se pueden añadir óxidos de estaño, oxinitruros de estaño, nitruros de estaño, halógenos de estaño, por mencionar algunos, así como combinaciones de los mismos, para proporcionar iones de estaño con el fin de aumentar la relación redox.

60 Se cree que la reacción para reducir el hierro férrico (Fe<sup>+++</sup>) a hierro ferroso (Fe<sup>++</sup>) en el vidrio resultante se aprecia mejor mediante el siguiente análisis:





Análisis de ecuaciones:

5 La Ecuación 1 muestra reacciones que se cree que ocurren cuando los iones de  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\text{SnO}_2$ ) que se añaden a temperatura ambiente se reducen a iones de  $\text{Sn}^{2+}$  ( $\text{SnO}$ ) más dos electrones cuando el material se calienta y se incorpora a la estructura de vidrio. Esos 2 electrones del único ion de  $\text{Sn}^{4+}$  pueden facilitar la reducción de dos iones de hierro férrico ( $\text{Fe}^{+++}$ ) a dos iones de hierro ferroso ( $\text{Fe}^{++}$ ) mientras el vidrio se enfría tal como se muestra en la

10 Ecuación 2. Esencialmente los iones de  $\text{Sn}^{2+}$  prefieren el estado de  $\text{Sn}^{4+}$  a una temperatura más baja que las temperaturas de fundición y, por lo tanto, la reducción de los iones de hierro se produce mientras los iones todavía pueden transferir carga.

15 Se realizaron fundiciones en laboratorio con el fin de determinar el efecto del estaño solo o en combinación con cambios de temperatura y/o grafito. El lote del vidrio de sílice-cal-sosa incluía el material que se enumera en la siguiente TABLA 2:

TABLA 2

Material	Cantidad
Arena con bajo contenido en hierro	369,44 gramos
Ceniza de sosa	119,96 gramos
Piedra caliza con bajo contenido en hierro	38,83 gramos
Dolomita con bajo contenido en hierro	73,36 gramos
Grafito (cuando se añade)	0,303 gramos
Óxido de hierro de la arena	70 partes por millón

20 Los materiales del lote se calentaron en etapas de 10 °C (50 °F) dentro de un intervalo de temperatura de 1343 °C (2450 °F) a 1427 °C (2600 °F) en un crisol de platino. El lote se calentó durante un período de ½ hora en cada etapa y durante 1 hora a 1427 °C (2600 °F). El lote derretido se sometió a fritado (se colocó en agua), se colocó en un crisol de platino y se calentó a una temperatura de 1454 °C (2650 °F) o 1538 °C (2800 °F) (tal como se indica a continuación), manteniéndose a esa temperatura durante 2 horas. La masa fundida se vertió sobre una lámina de metal y se recoció a una temperatura cercana a 610 °C (1130 °F). Se cortaron muestras del vidrio recocido y se

25 determinó la relación redox de las muestras. La preparación de muestras de vidrio de laboratorio y la determinación de la relación redox del vidrio de sílice-cal-sosa son muy conocidas en la técnica y no se considera necesaria una explicación adicional.

30 A partir de los resultados del laboratorio, se concluyó que la temperatura y/o los agentes reductores basados en carbono, por ejemplo, pero sin limitarse a, grafito, en combinación con dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) tienen un efecto en la reducción del hierro férrico ( $\text{Fe}^{+++}$ ) a hierro ferroso ( $\text{Fe}^{++}$ ) para aumentar la relación redox. Más en particular y con referencia a las Figuras 4-7, según sea necesario, se muestran puntos de datos conectados que proporcionan curvas gráficas del vidrio de sílice-cal-sosa con bajo contenido en hierro. Las curvas gráficas 130, 132, 134 y 136 de la Figura 4 muestran puntos de datos conectados para muestras que presentan cantidades variables de dióxido de

35 estaño en el intervalo de 0 a 0,2 % en peso y grafito en las cantidades de 0 % en peso (curva 136), 0,025 % en peso (curva 134), 0,050 % en peso (curva 132) y 0,075 % en peso (curva 130). Las muestras de vidrio se calentaron a una temperatura de 1454 °C (2650 °F). La curva gráfica 136 muestra el aumento de la relación redox al incrementarse el dióxido de estaño y presenta un 0 % en peso de grafito. Los puntos de datos para las curvas gráficas 130, 132, 134 y 136 a 0 % en peso de dióxido de estaño muestran un aumento en la relación redox para incrementos de grafito. Las curvas gráficas 130, 132, 134 y 136 muestran un aumento en la relación redox para incrementos de grafito y dióxido de estaño que superan los incrementos de grafito y dióxido de estaño solo.

40 La Figura 5 muestra tres curvas gráficas 136, 138 y 140 para muestras que no contenían adiciones de grafito con el fin de resaltar los efectos de la temperatura. La curva gráfica 136 también se muestra en la Figura 4 y muestra un aumento de la relación redox al aumentar el dióxido de estaño. En la Figura 5, la curva gráfica 136 muestra un aumento de la relación redox al aumentar el dióxido de estaño y la relación redox para el vidrio fundido a 1454 °C (2650 °F). La curva gráfica 138 muestra un aumento de la relación redox al aumentar el dióxido de estaño con una temperatura de fusión de 1538 °C (2800 °F). Las curvas gráficas 136 y 138 muestran un aumento de la relación redox para una temperatura de fusión más alta y dióxido de estaño que supera la temperatura de fusión más baja y el dióxido de estaño. La curva gráfica 140 muestra los puntos de datos del polvo de vidrio fundido que presenta solo dióxido de estaño. La curva gráfica 140 muestra que se puede añadir dióxido de estaño al lote del vidrio mediante la adición de vidrio que contiene óxido de estaño, por ejemplo, vidrio que presenta un revestimiento de óxido de estaño y/o dióxido de estaño dentro del cuerpo del vidrio.

55 Las curvas gráficas de la Figura 6 incluyen las curvas gráficas 132, 142, 144 y 146 con el fin de mostrar el rendimiento del dióxido de estaño (curva 146), el óxido de estaño (curva 142) y el metal de estaño (curva 144) en

comparación con la curva gráfica 137 analizada anteriormente. De los puntos de datos mostrados en la Figura 6, el metal de estaño proporciona la relación redox más alta. En una realización no limitante de la invención, el SnO<sub>2</sub> en la composición de vidrio se encuentra en el intervalo de más de 0 a 0,70 % en peso y, preferiblemente, de más de cero a 0,60 % en peso o de más de 0,015 a 0,58 % en peso. Cabe esperar que el SnO<sub>2</sub>, además de aumentar la relación redox, actúe como un agente de refinado y reduzca las semillas en el vidrio.

La Figura 7 muestra un conjunto comparativo de mediciones entre vidrios con bajo contenido en hierro (curva gráfica 148) producidos durante un ensayo en planta en un horno real en condiciones reales de funcionamiento y vidrios con bajo contenido en hierro de fundiciones de laboratorio (curvas gráficas 132, 136-138 y 140). Los resultados del ensayo en planta indican que las muestras de laboratorio se pueden utilizar para describir los efectos de la concentración de SnO<sub>2</sub> sobre el nivel redox del hierro en condiciones reales de procesamiento. El nivel redox es más alto para el ensayo en planta debido a las temperaturas más altas del horno, cercanas a 1621 °C (2950 °F), en comparación con la temperatura más alta de 1538 °C (2800 °F) en el laboratorio. Las muestras del ensayo en planta se elaboraron en las siguientes condiciones operativas: 490 toneladas de vidrio por día, el SnO<sub>2</sub> se añadió como polvo seco a una suspensión y se mezcló con los materiales del lote, ~15 % de polvo de vidrio que no presentaba SnO<sub>2</sub>, temperatura de fusión cercana a 1621 °C (2950 °F), contenido de agua en el vidrio cercano a 500 ppm, se sometió a flotación y se formó en un baño de estaño, y el vidrio fue recocido.

Con referencia a la Figura 8, se muestra un conjunto de curvas gráficas 150-154 que ilustran cambios en la relación redox para cambios en el dióxido de estaño de vidrios con alto contenido en hierro, con un contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cercano al 0,52 % en peso (no de acuerdo con la presente invención). Las curvas gráficas 150-154 proporcionan datos sobre los efectos redox del contenido de dióxido de estaño, los cambios de temperatura y los cambios en % en peso de grafito. Más en particular, la curva gráfica 150 muestra cambios en el nivel redox con adiciones de estaño, el vidrio se fundió a 1454 °C (2650 °F) y no presenta grafito; la curva gráfica 151 muestra cambios en el nivel redox con adiciones de estaño, el vidrio se fundió a 1538 °C (2800 °F) y no presenta grafito; la curva gráfica 152 muestra cambios en el nivel redox con adiciones de estaño, el vidrio se fundió a 1454 °C (2650 °F) y presenta un 0,05 % en peso de grafito; la curva gráfica 153 muestra cambios en el nivel redox con adiciones de estaño, el vidrio se fundió a 1454 °C (2650 °F) y presenta un 0,10 % en peso de grafito, y la curva gráfica 154 muestra cambios en el nivel redox con adiciones de estaño, el vidrio se fundió a 1454 °C (2650 °F) y presenta un 0,15 % en peso de grafito. El punto de datos 152A proporciona un valor de referencia para el 0 % en peso de dióxido de estaño.

A partir de la información proporcionada por las Figuras 4-8, se puede apreciar ahora que es posible añadir estaño y/o compuestos que contienen estaño para oxidar el hierro ferroso (Fe<sup>++</sup>) a hierro férrico (Fe<sup>+++</sup>) con el fin de reducir la relación redox del vidrio que está siendo fabricado. Más en particular, los compuestos que contienen Sn y estaño se pueden usar solos, en combinación con carbono, por ejemplo, pero sin limitarse a, grafito, carbón y/o aceite, alterando la temperatura de fusión del lote de vidrio y sus combinaciones. En la implementación de la invención, el estaño y los compuestos que contienen estaño proporcionan estaño en el intervalo de más de 0,005 a 5 % en peso, de 0,10 a 4 % en peso, de 0,4 a 3 % en peso y cualquier % en peso dentro de los intervalos declarados.

En las Tablas 3-7 se muestra un intervalo de composiciones de vidrio e intervalos aproximados de componentes del lote con SnO<sub>2</sub> y/o grafito para la fabricación del vidrio con bajo contenido en hierro de alta relación redox de la invención.

La Tabla 3 es un intervalo de composiciones de vidrio que incluye SnO<sub>2</sub> y grafito, así como los ingredientes del lote correspondientes para la fabricación del vidrio.

Tabla 3

Ingrediente	Mín. kilos (libras)	Máx. kilos (libras)	Ingrediente	% en peso mínimo	% en peso máximo
arena	453,592 (1000)	453,592 (1000)	SiO <sub>2</sub>	65,00	80,00
ceniza de sosa	90,718 (200)	181,436 (400)	Na <sub>2</sub> O	10,00	20,00
piedra caliza	18,143 (40)	45,359 (100)	CaO	5,00	15,00
dolomita	45,359 (100)	181,436 (400)	MgO	0,00	8,00
escoria salina	0 (0)	9,071 (20)	SO <sub>3</sub>	0,00	1,000
SnO <sub>2</sub>	31,751 (0,07)	18,143 (40)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,0200
grafito	0	3,628 (8)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	5,00
			K <sub>2</sub> O	0,00	5,00
			SnO <sub>2</sub>	0,0050	2,00

La Tabla 4 es una composición de vidrio y pesos aproximados de los ingredientes del lote sin SnO<sub>2</sub> y con grafito.

Tabla 4

Ingredientes	Kilos (Libras)	Ingrediente	Peso	% en peso
arena	453,592 (1000,00)	SiO <sub>2</sub>	997,50	73,30
ceniza de sosa	143,335 (316,00)	Na <sub>2</sub> O	188,06	13,82
piedra caliza	39,916 (88,00)	CaO	120,42	8,85
dolomita	106,140 (234,00)	MgO	51,45	3,78
escoria salina	4,309 (9,50)	SO <sub>3</sub>	2,67	0,197
grafito	0,4536 (1,00)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,0077
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	0,04

La Tabla 5 es la composición de vidrio preferida y los pesos aproximados de los ingredientes del lote con SnO<sub>2</sub> y grafito.

Tabla 5

Ingredientes	Kilos (Libras)	Ingrediente	Peso	% en peso
arena	453,592 (1000,00)	SiO <sub>2</sub>	997,50	73,18
ceniza de sosa	145,149 (320,00)	Na <sub>2</sub> O	190,39	13,97
piedra caliza	36,287 (80,00)	CaO	117,76	8,64
dolomita	108,862 (240,00)	MgO	52,72	3,87
escoria salina	4,309 (9,50)	SO <sub>3</sub>	2,67	0,196
SnO <sub>2</sub>	0,3175 (0,70)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31	0,0230
Grafito	0,3175 (0,70)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	0,04
		SnO <sub>2</sub>	0,6913	0,0507

5

La Tabla 6 muestra un intervalo preferido de colorantes y/o agentes controladores de redox:

Tabla 6

Ingredientes	Cantidad
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0,1 % en peso
CoO	0 - 40 ppm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0,02 % en peso
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0,05 % en peso
TiO <sub>2</sub>	0 - 0,05 % en peso
CeO <sub>2</sub>	0 - 1 % en peso
MnO <sub>2</sub>	0 - 1 % en peso

10

La invención contempla el intervalo más bajo de todos o algunos ingredientes seleccionados de la Tabla 6 que presentan un intervalo más bajo de más de 0.

En la Tabla 7 se muestra un ejemplo de una composición de vidrio de la invención con 0,075 % en peso de grafito en el lote y 0,1 % en peso de dióxido de estaño añadido al lote con una temperatura de fusión de 1454°C (2650°F) y su rendimiento:

15

Tabla 7

Ingrediente	Ingrediente en % en peso
SiO <sub>2</sub>	73,11
Na <sub>2</sub> O	13,65
K <sub>2</sub> O	0,01
CaO	8,68
MgO	3,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0097
SrO	0,02
SO <sub>3</sub>	0,2
ZrO <sub>2</sub>	0,001
FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,505
SnO <sub>2</sub>	0,111

5 La muestra de vidrio de la Tabla 7 tenía una LTA de al menos 91,23 %; una longitud de onda dominante en el intervalo de 490-500, por ejemplo, 496,66 nanómetros; una pureza de excitación en el intervalo de 0,10 a 0,15, por ejemplo, 0,14 %; una TSUV en el intervalo de 85-93 %, por ejemplo, 89,07 %; una TSIR en el intervalo de 85-90 %, por ejemplo, 87,82 % y una TSET en el intervalo de 87-91 %, por ejemplo, 89,43 % con un grosor de 5,6 mm. Cabría esperar que composiciones similares exhiban una LTA mayor o igual a 85 %, una longitud de onda dominante (DW, por sus siglas en inglés) en el intervalo de 480 nm a 510 nm con un grosor equivalente de 5,5 mm para vidrios con grosor de lámina de 2 mm a 25 mm. Los datos de transmitancia de radiación podrían estar basados en una TSUV de 300-390 nanómetros; una LTC de 400-770 nanómetros y una TSIR de 800-2100 nanómetros.

10 Como se puede apreciar, la invención no se limita a las realizaciones no limitadas de la invención divulgada en el presente documento, y la invención se puede poner en práctica con vidrios que presentan un % en peso medio de hierro total, por ejemplo, de más de 0,02 a menos de 0,10 % en peso, y que presentan una relación redox de 0,4 a 0,6.

15 Con referencia a la Figura 9, como pueden apreciar los expertos en la materia, el vidrio de la invención se fabricó utilizando el procedimiento de flotación, que incluye soportar y hacer avanzar una tira de vidrio 170 sobre un baño de estaño fundido 172 mientras se enfría de manera controlable y aplicar fuerzas a la tira de vidrio 170 que presenta un lado de aire 174 y un lado opuesto de estaño 176. El lado de estaño 176 es el lado de la tira de vidrio 170 soportado sobre el baño de estaño fundido 172. La concentración de dióxido de estaño generalmente es mayor en el lado de estaño 176 (la concentración de dióxido de estaño en el lado de estaño 172 se designa con el número 178) de la tira de vidrio 170 que la concentración de dióxido de estaño en la porción del cuerpo 180 de la tira de vidrio 170. Una razón para la diferencia en la concentración de estaño es que la concentración del dióxido de estaño 178 en el lado de estaño 176 de la tira de vidrio 170 incluye el estaño añadido al lote y/o al vidrio fundido para mantener una relación redox alta de la tira de vidrio 170 y el estaño del baño de estaño 172 que se difunde en el lado de estaño 176 de la tira de vidrio 170, tal como se expuso anteriormente, mientras que la concentración de estaño en la porción del cuerpo 180 de la tira de vidrio es el dióxido de estaño añadido al lote y/o al vidrio fundido para mantener una relación redox alta de la tira de vidrio 170. Tal como se puede apreciar, la transición entre la concentración de dióxido de estaño en el lado de estaño 176 y la concentración de estaño en la porción del cuerpo 180 se muestra en la Figura 8 como una línea recta 182 a efectos de claridad. Sin embargo, la transición 182 no es una línea recta sino una transición gradual que presenta una concentración decreciente de estaño a medida que aumenta la distancia desde la superficie 184 del lado de estaño. Además, a medida que aumenta el grosor de la tira de vidrio, puede aumentar el grosor de la concentración de dióxido de estaño en el lado de estaño de la tira de vidrio. Tal como se puede apreciar ahora, la adición de estaño y/o de compuestos que contienen estaño puede hacer que se extraiga estaño del lado de estaño de la tira, lo que da como resultado que la concentración de iones de estaño en el lado de estaño de la tira sea igual o inferior a los iones de estaño en el lado de aire de la tira de vidrio.

40 Los expertos en la materia podrán apreciar con facilidad que es posible realizar modificaciones en la invención sin apartarse de los conceptos divulgados en la anterior descripción. Por consiguiente, las realizaciones particulares descritas en detalle en el presente documento son solo ilustrativas y no limitan el alcance de la invención, a la que se debe atribuir toda la amplitud de las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Vidrio que tiene un lado de estaño y un lado opuesto de aire, en el que el lado de estaño del vidrio es soportado sobre un baño de estaño fundido durante la formación del vidrio, comprendiendo el vidrio:

- 5 una porción básica de vidrio de sílice-cal-sosa y una porción de colorante, que comprende:
- 10 hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  seleccionado del grupo de hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el intervalo de más del cero al 0,02 por ciento en peso y hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el intervalo de más del 0,02 por ciento en peso a menos del 0,10 por ciento en peso, una relación redox del 0,4 al 0,6 y estaño y/o compuestos que contienen estaño que proporcionan estaño en una cantidad dentro del intervalo de más del 0,005 al 5,0 por ciento en peso,
- 15 en donde el estaño y/o el compuesto que contiene estaño proporcionan una concentración de estaño que es uniforme desde el lado de aire del vidrio hacia el lado de estaño del vidrio y el lado de estaño del vidrio tiene una mayor concentración de estaño que el lado de aire.

20 2. Vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la porción básica de vidrio de sílice-cal-sosa comprende:

$\text{SiO}_2$	65-75 % en peso
$\text{Na}_2\text{O}$	10-20 % en peso
$\text{CaO}$	5-15 % en peso
$\text{MgO}$	0-5 % en peso
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0-5 % en peso
$\text{K}_2\text{O}$	0-5 % en peso y

25 hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  seleccionado del hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el intervalo de más del cero al 0,02 por ciento en peso.

3. Vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la porción básica de vidrio de sílice-cal-sosa comprende:

$\text{SiO}_2$	65-75 % en peso
$\text{Na}_2\text{O}$	10-20 % en peso
$\text{CaO}$	5-15 % en peso
$\text{MgO}$	0-5 % en peso
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0-5 % en peso
$\text{K}_2\text{O}$	0-5 % en peso y

30 hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  seleccionado del hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el intervalo de más del 0,02 por ciento en peso a menos del 0,10 por ciento en peso y el estaño y/o el compuesto de estaño en el lado de aire tienen una concentración de estaño en el intervalo del 0,1-3 % en peso.

4. Procedimiento de fabricación de un vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

35 proporcionar una porción básica de vidrio de sílice-cal-sosa y una porción de colorante, comprendiendo la porción de colorante:

- 40 hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  seleccionado del grupo de hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el intervalo de más del cero al 0,02 por ciento en peso y hierro total expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el intervalo de más del 0,02 por ciento en peso a menos del 0,10 por ciento en peso y estaño y/o compuestos que contienen estaño que proporcionan estaño en una cantidad dentro del intervalo de más del 0,005 al 5,0 por ciento en peso, fundir la porción de vidrio y la porción de colorante para proporcionar un charco de vidrio fundido, hacer fluir el vidrio fundido en un baño de estaño fundido; desplazar el vidrio fundido sobre la superficie del baño de estaño fundido, mientras se enfría de manera controlable el vidrio y se aplican fuerzas al vidrio para proporcionar un vidrio del grosor deseado, retirar el vidrio del baño de estaño fundido, en donde la concentración de estaño y/o de compuestos que contienen estaño en el lado de estaño del vidrio es mayor que la concentración de Sn en la porción del cuerpo del vidrio, extendiéndose la porción del cuerpo del vidrio desde el lado de aire del vidrio y terminando cerca del lado de estaño del vidrio.
- 50

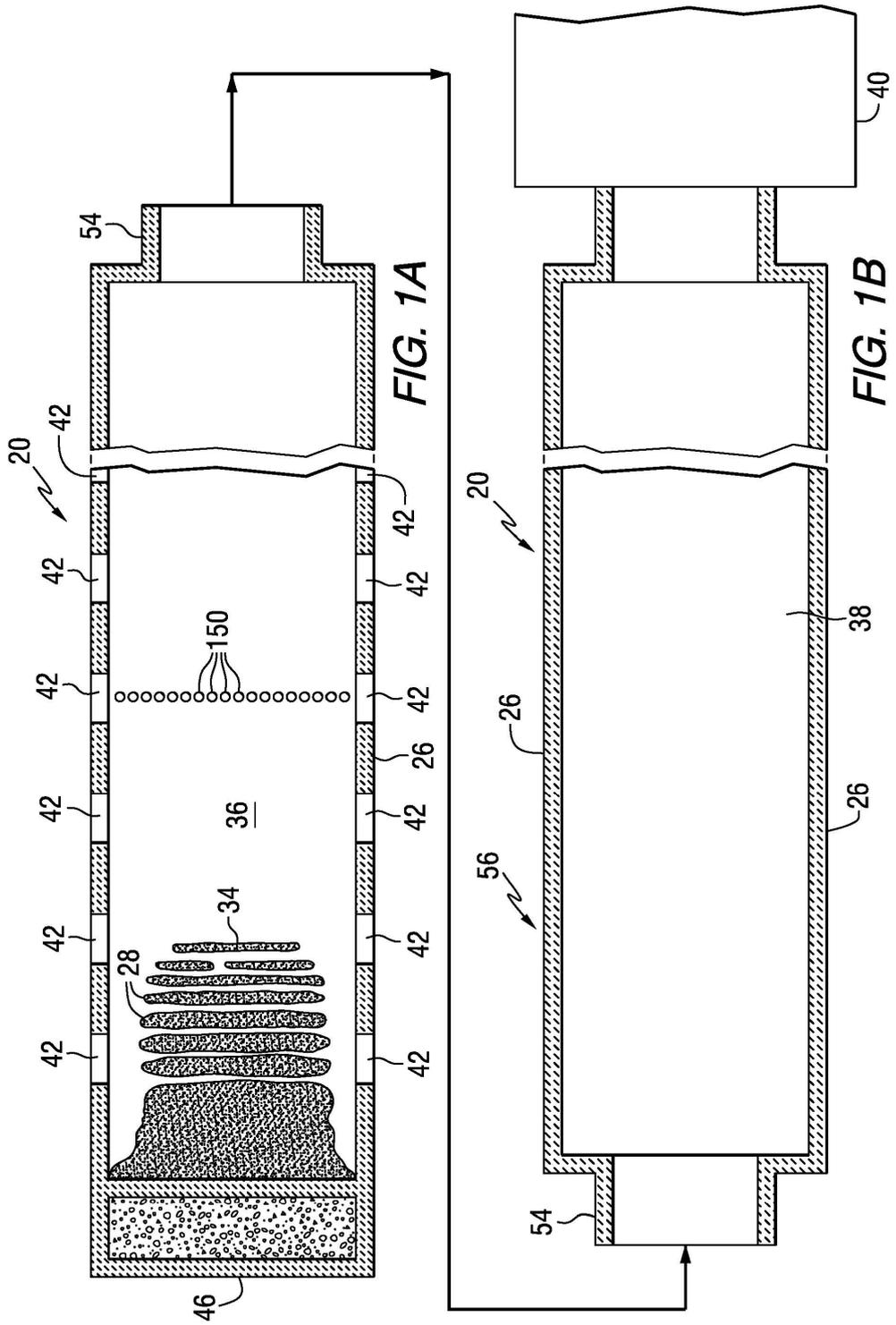
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el estaño y los compuestos que contienen estaño se añaden a los materiales del lote de vidrio y/o al vidrio fundido mediante una acción seleccionada de entre (1) añadir como polvo seco  $\text{SnO}_2$  y/o sulfato de estaño ("SnS") a los materiales del lote de vidrio, (2) añadir gránulos de  $\text{SnO}_2$  a los materiales del lote de vidrio, (3) añadir polvo de vidrio al material del lote, presentando el polvo de vidrio

5 un revestimiento de SnO<sub>2</sub> encima de y/o sobre una superficie de vidrio, y/o polvo de vidrio que tiene estaño y/o compuestos que contienen estaño dentro del cuerpo del vidrio, (4) añadir partículas molidas de estaño y/o compuestos que contienen estaño, por ejemplo, pero sin limitarse a ellos, Sn, SnO<sub>2</sub> y SnS a los materiales del lote de vidrio, (6) mezclar SnO<sub>2</sub> seco con un líquido para producir una suspensión y añadir la suspensión a los materiales del lote, (7) hacer burbujear un gas halógeno que contiene estaño dentro del vidrio fundido y (8) añadir compuestos de organoestaño y halógenos que contienen compuestos de organoestaño.

10 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el vidrio tiene una transmitancia luminosa de al menos el 55 por ciento y un color **caracterizado por** una longitud de onda dominante de 485 a 489 nanómetros y una pureza de excitación del 3 al 18 por ciento y en donde el vidrio presenta una transmitancia ultravioleta solar total del 60 por ciento o menos, una transmitancia infrarroja solar total del 35 por ciento o menos y una transmitancia total de energía solar del 55 por ciento o menos con un grosor de 3,916 mm (0,154 pulgadas).

15 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el vidrio presenta agua en el intervalo de 200 a 700 partes por millón.

20 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el vidrio presenta una LTc del 90,8 %, una longitud de onda dominante de 490,50 nanómetros, una pureza de excitación del 0,27 %, una TSUV del 88,4 %, una TSIR de 86,4 % y una TSET del 88,5 % y los datos de transmitancia de radiación se basan en una TSUV de 300-390 nanómetros, una LTc de 400-770 nanómetros y una TSIR de 800-2100 nanómetros a un grosor estándar de 5,5 mm.



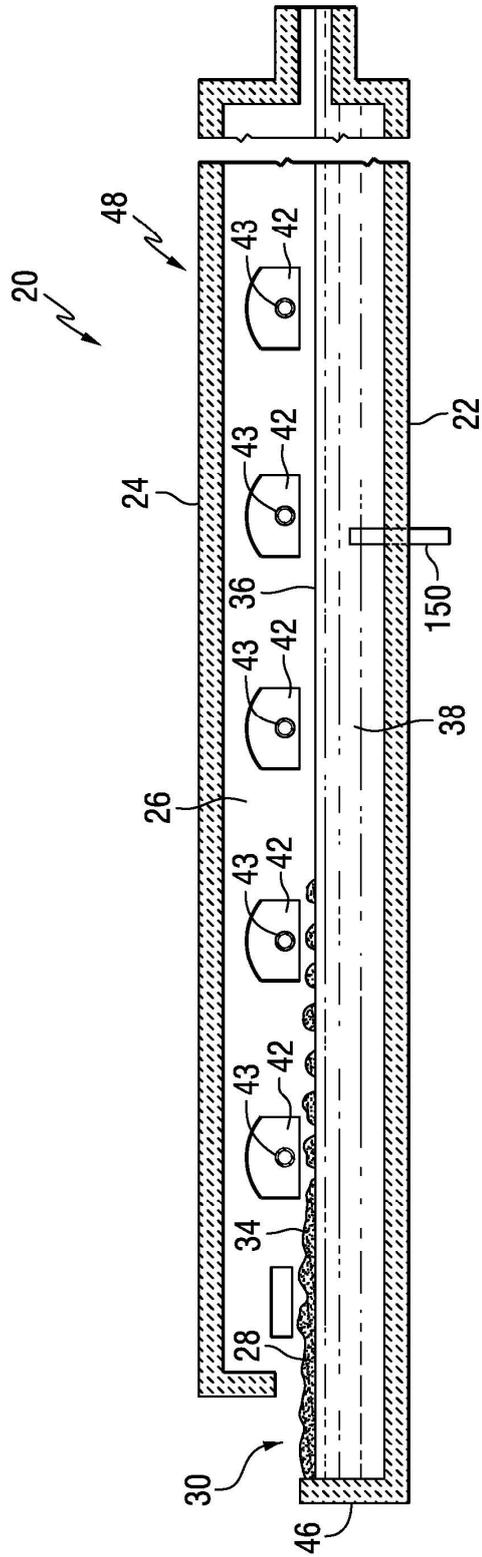


FIG. 2

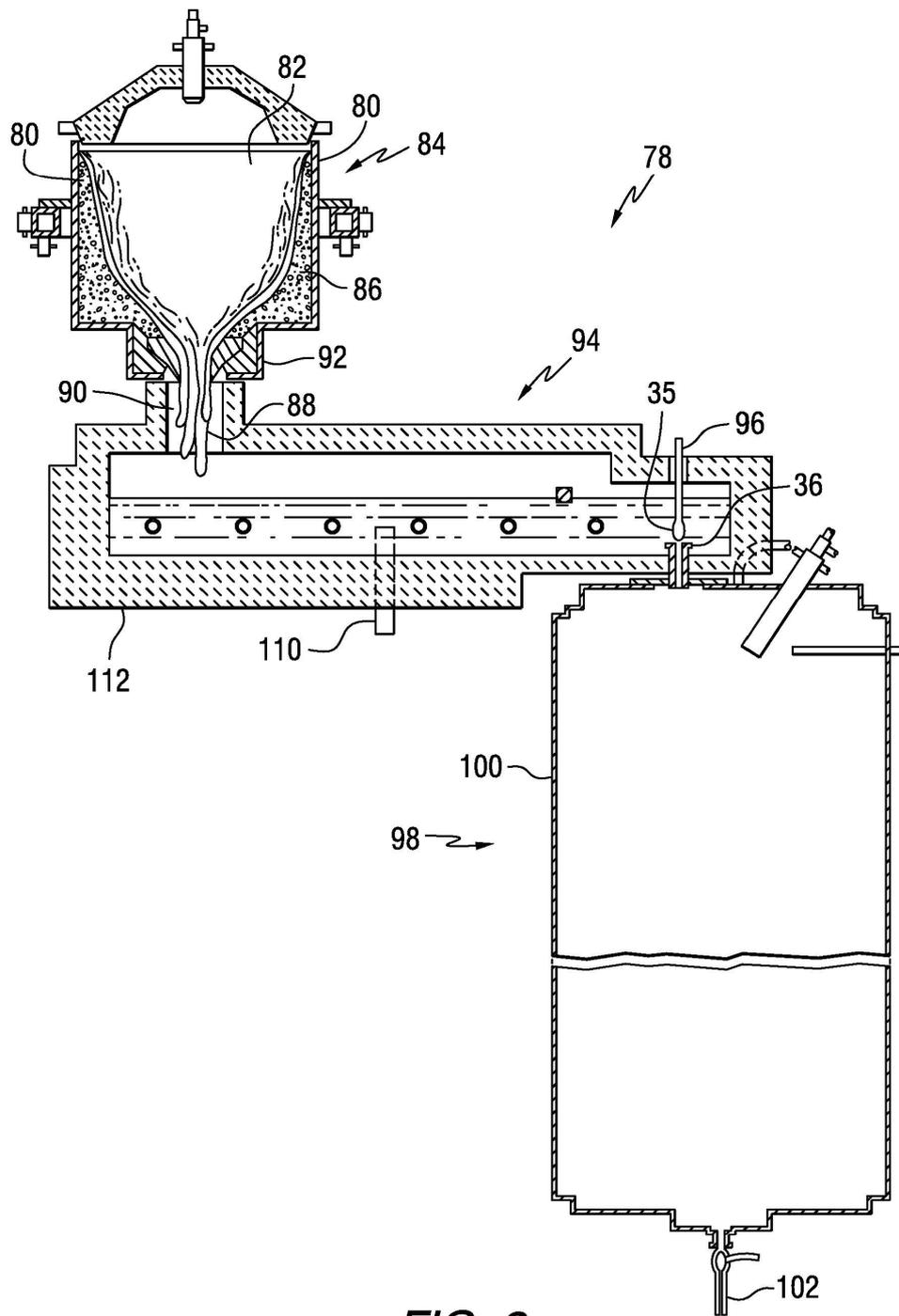


FIG. 3

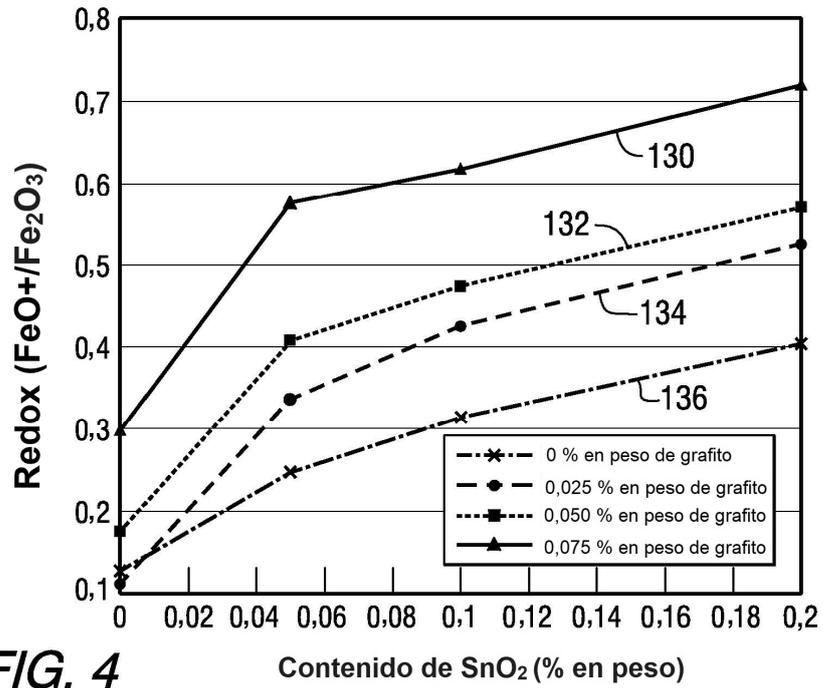


FIG. 4

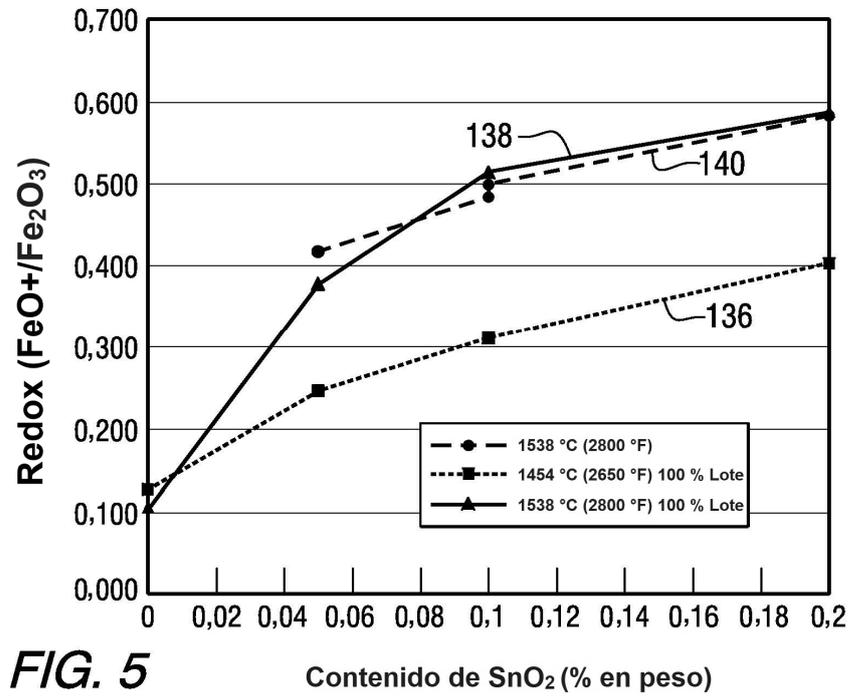


FIG. 5

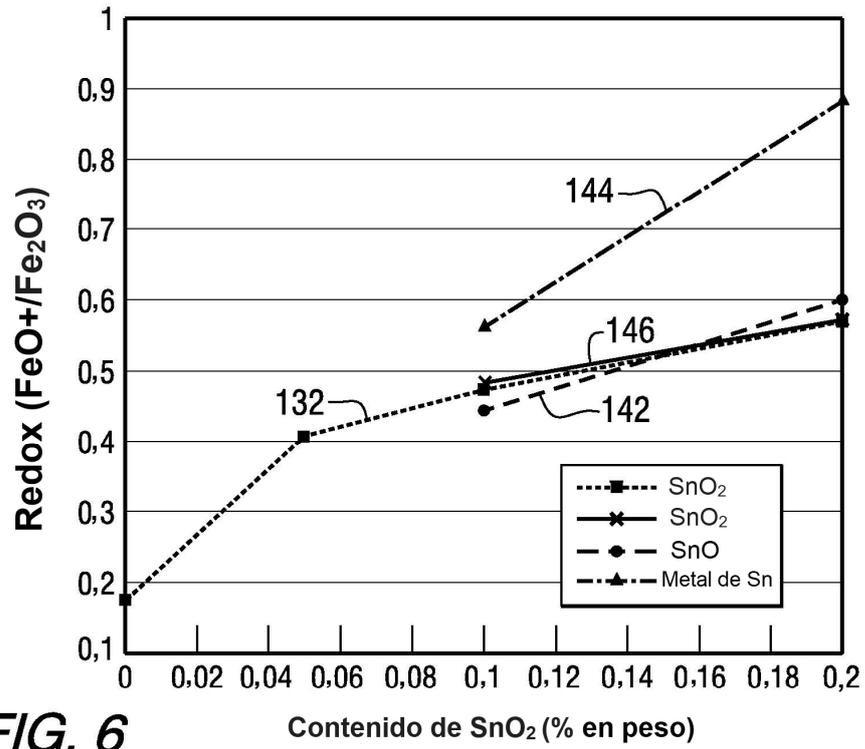


FIG. 6

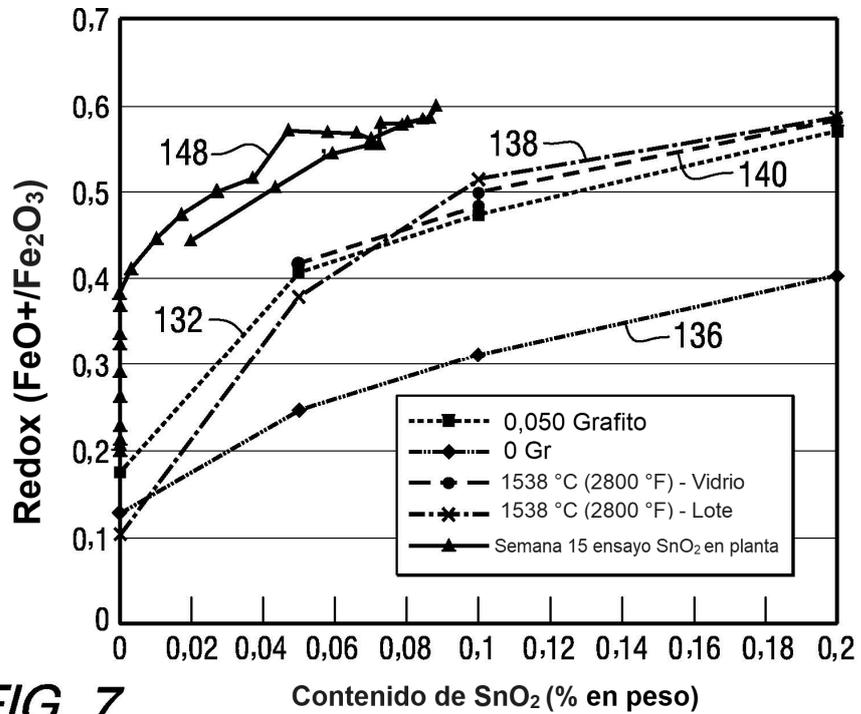


FIG. 7

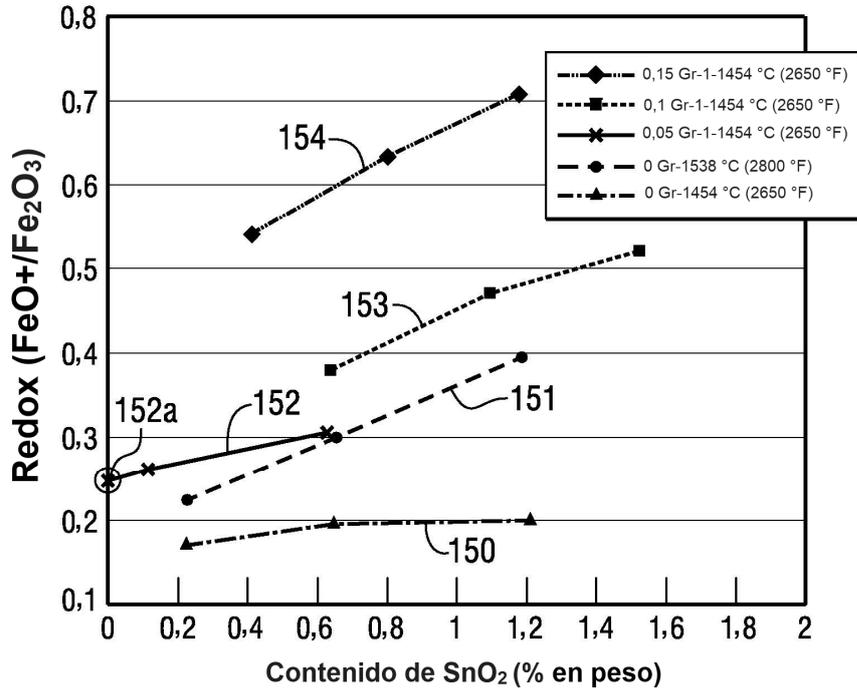


FIG. 8

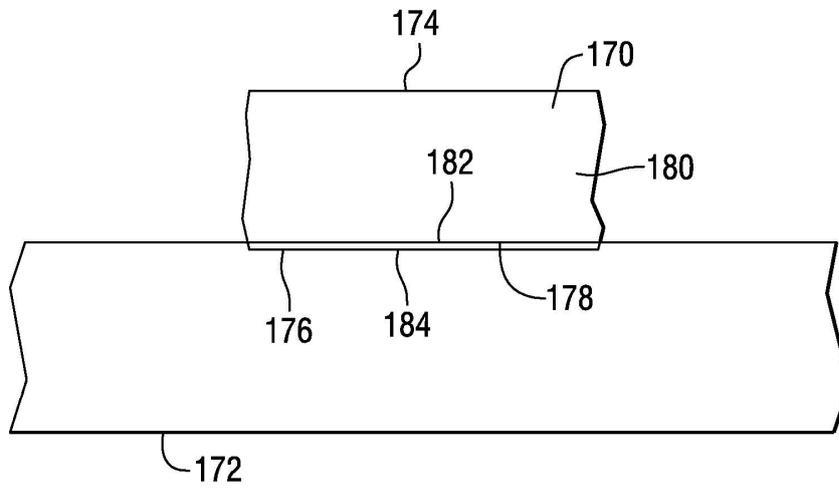


FIG. 9