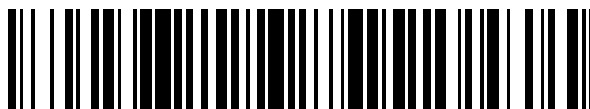


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 100**

51 Int. Cl.:

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 4/02 (2006.01)

C03C 4/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2017 PCT/FR2017/051052**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.11.2017 WO17191410**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2017 E 17725709 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 3452420**

54 Título: **Composición de vidrio silico-sodo-cálcico**

30 Prioridad:

04.05.2016 FR 1654043

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2020

73 Titular/es:

**VERALLIA FRANCE (100.0%)
Place des Corolles, Esplanade Nord, Tour Carpe
Diem
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

FERRARO, SIMONE

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 790 100 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 silico-sodo-cálcico.

5 La presente invención se refiere a una composición de vidrio silico-sodo-cálcico destinada a la realización de objetos, en particular de vidrio hueco, tales como botellas, frascos o botes, que presentan una transmisión luminosa elevada y una coloración dorada.

10 Además de las botellas de vidrio transparente que presentan por naturaleza una transmisión luminosa elevada, los colores de las botellas propuestas en la industria agroalimentaria, en particular en el sector del vino, varían en tonos verde, ámbar o incluso marrón anaranjado. Los tonos ámbar se obtienen generalmente mediante la adición de azufre y de óxido de hierro en un vidrio reducido. Los sulfuros de hierro así formados dan al vidrio un color amarillo-ámbar debido a una absorción muy intensa para unas longitudes de ondas situadas alrededor de 400 nm. Estos colores presentan generalmente una transmisión luminosa relativamente baja. Por ejemplo, el documento WO 2009/150382, US 4312953 y FR 2903397 describen unas composiciones de vidrio silico-sodo-cálcico coloreado.

20 La elección del color de una botella está ligada en particular con unas consideraciones de marketing. La industria agroalimentaria sigue estando ávida de nuevos colores que permitan la valoración de los contenidos. En este contexto, la presente invención propone una composición de vidrio que presenta un tono dorado así como una transmisión luminosa superior al 50% conservando al mismo tiempo un poder filtrante elevado con el fin de evitar la alteración de las propiedades organolépticas de los contenidos, en particular por las radiaciones ultravioletas.

25 El calcín es la materia prima principal para la fabricación de los embalajes de vidrio. Cada botella contiene como media el 60% de vidrio reciclado, estando estas proporciones destinadas a aumentar con el desarrollo de las redes de reciclaje. Un color dorado asociado a una transmisión luminosa elevada y a un poder filtrante elevado es difícil de obtener teniendo en cuenta las limitaciones ligadas con la fabricación de los embalajes de vidrio. En efecto, la presencia de elementos colorantes en el calcín, además de los presentes en las impurezas de las materias primas naturales, tiene por efecto reducir la transmisión luminosa de los vidrios obtenidos. Es necesario entonces utilizar calcines blancos, incluso extra blancos, que contienen pocos elementos colorantes para alcanzar los niveles de transmisión luminosa deseados. Ahora bien, la utilización de estos calcines plantea un problema de disponibilidad y aumenta el coste de producción. La presente invención permite por el contrario limitar la utilización de calcines blancos o extra blancos.

35 La presente invención se refiere así a una composición de vidrio silico-sodo-cálcico que comprende los agentes absorbentes ópticos siguientes en un contenido que varía dentro de los límites ponderales siguientes:

F_2O_3 (hierro total)	100 a 1600 ppm,
Cr_2O_3	20 a 100 ppm,
S^{2-}	10 a 50 ppm,

40 presentando dicha composición un redox, definido por la relación molar entre el hierro ferroso y el hierro total, inferior a 0,70, preferentemente inferior a 0,68, más preferentemente inferior a 0,67, o incluso inferior a 0,66.

Cr_2O_3 representa respectivamente el contenido total de cromo en el vidrio, expresado respectivamente en trióxido de cromo. S^{2-} representa la cantidad de azufre presente en el vidrio en forma de iones sulfuros.

45 La utilización de los agentes absorbentes ópticos mencionados anteriormente dentro de los límites de la invención permite conferir al vidrio las propiedades buscadas. La acción de los agentes absorbentes considerados individualmente está bien descrita en general en la bibliografía.

50 La presencia de hierro en una composición de vidrio puede ser el resultado de las materias primas, como impurezas, o de una adición deliberada que pretende colorear el vidrio. Es conocido que el hierro existe en la estructura del vidrio en forma de iones férricos (Fe^{3+}) y de iones ferrosos (Fe^{2+}). La presencia de iones de Fe^{3+} confiere al vidrio un ligero color amarillo y permite absorber las radiaciones ultravioletas. La presencia de iones Fe^{2+} da al vidrio una coloración azul verdosa más pronunciada e induce una absorción de radiación infrarroja. El aumento del contenido de hierro en sus dos formas acentúa la absorción de las radiaciones en los extremos del espectro visible, realizándose este efecto en detrimento de la transmisión luminosa.

60 En la presente invención, el contenido de hierro total en la composición está comprendido entre 100 y 1600 ppm, preferentemente superior o igual a 500 ppm, incluso 800 ppm y/o inferior o igual a 1500 ppm, incluso 1400 ppm. Un contenido de hierro inferior a 100 ppm necesita recurrir a unas materias primas que tienen un grado de pureza elevado que se traduce por coste del vidrio demasiado elevado para un uso como botella o frasco.

El azufre está presente en el vidrio o bien voluntariamente, agregado como colorante o afinador del vidrio (ayuda

a eliminar las inclusiones gaseosas), o simplemente presente en ciertas materias primas. El azufre existe en el vidrio bajo dos grados de oxidación: los iones sulfatos SO_4^{2-} y, en unas condiciones reductoras, los iones sulfuros S^{2-} . Estos últimos, cuando están presentes en asociación con unos iones férricos Fe^{3+} dan lugar a una coloración amarillo-ámbar extremadamente intensa que resulta de una transferencia electrónica entre los dos iones. En el marco de la presente invención, unos contenidos de iones sulfuros inferiores a 10 ppm no permiten obtener el color dorado deseado. Unos contenidos superiores a 50 ppm confieren por el contrario unos colores demasiado pronunciados que reducen la transmisión luminosa del vidrio. Los resultados más satisfactorios se obtienen con unos contenidos preferentemente inferiores o iguales a 40 ppm, y/o superiores o iguales a 20 ppm.

El cromo está presente en los vidrios según la invención en forma de iones Cr^{3+} , los cuales confieren una coloración verde. El contenido, expresado en Cr_2O_3 , es ventajosamente el más bajo posible con el fin de conservar una transmisión luminosa suficiente, permaneciendo al mismo tiempo superior o igual a 20 ppm. Sin embargo, las condiciones de oxidorreducción del vidrio según la invención permiten aceptar unos contenidos de cromo de hasta 100 ppm, preferentemente inferiores a 80 ppm, incluso inferior a 50 ppm, por ejemplo entre 20 y 40 ppm. De este modo, es posible utilizar unas materias primas, en particular calcines semiblanco, de menor pureza que son más abundantes y, por lo tanto, más ventajosas desde el punto de vista económico.

Como regla general, es difícil prever las propiedades ópticas y energéticas de un vidrio cuando éste contiene varios agentes absorbentes ópticos. Estas propiedades resultan efectivamente, de una interacción compleja entre los diferentes agentes cuyo comportamiento está ligado además a la matriz de vidrio utilizada y a su estado de oxidación.

En la presente invención, la elección de los absorbentes ópticos, de su contenido y de su estado de oxidorreducción es determinante para la obtención de las propiedades ópticas requeridas.

El redox, definido por la relación del contenido molar entre el hierro ferroso y el hierro total, que es un indicador del estado de oxidorreducción de vidrio, debe ser inferior a 0,70 para obtener el color dorado deseado. Preferentemente es inferior a 0,68, incluso inferior a 0,67, o incluso inferior a 0,66, permaneciendo al mismo tiempo preferentemente superior a 0,50, incluso superior a 0,60. Este intervalo de redox ha resultado ser apto para formar las especies colorantes deseadas.

El redox está controlado generalmente con la ayuda de agentes oxidantes tales como el sulfato de sodio, y de agentes reductores como el coque, cuyos contenidos relativos están ajustados para obtener el redox deseado. Las formas reducidas del azufre también pueden desempeñar un papel reductor con respecto a los óxidos de hierro, lo cual complica particularmente, incluso imposibilita, la previsión de las propiedades ópticas de un vidrio resultante de una mezcla dada.

Las composiciones de vidrio de acuerdo con la invención son tales que el vidrio presenta preferentemente una longitud de onda dominante comprendida entre 574 y 578 nm, preferentemente entre 575,5 y 577 nm, una pureza de 45 a 70%, y un factor de transmisión luminosa superior al 50%, en particular del 50 al 65%. Estos parámetros están calculados para un espesor de 5 mm a partir de un espectro experimental de muestras de vidrio, tomando como referencia el iluminante estándar C y el observador de referencia "CIE 1931", ambos definidos por la C.I.E. (Commission Internationale de l'Eclairage). Las composiciones de vidrios según la invención presentan asimismo un poder filtrante para un espesor de 5 mm superior o igual al 80%, en particular superior o igual al 85% y/o inferior al 95%, estando dicho poder filtrante definido igual al valor del 100% menos la media aritmética de la transmisión entre 330 y 450 nm.

En el marco de la presente invención, una composición particularmente preferida comprende los siguientes agentes absorbentes ópticos en un contenido que varía dentro de los límites ponderales siguientes:

Fe_2O_3 (hierro total)	500 a 1400 ppm,
Cr_2O_3	20 a 80 ppm, preferentemente 20 a 40 ppm,
S^{2-}	20 a 40 ppm.

La expresión silico-sodo-cálcico se utiliza en la presente memoria en sentido amplio y se refiere a cualquier composición de vidrio constituida por una matriz de vidrio que comprende los constituyentes siguientes (en porcentaje en peso).

SiO_2	64 - 75%
Al_2O_3	0 - 5%
B_2O_3	0 - 5%
CaO	5 - 15%
MgO	0 - 10%
Na_2O	10 - 18%
K_2O	0 - 5%
BaO	0 - 5%

Se acuerda aquí que la composición del vidrio silico-sodo-cálcico puede comprender, además de las inevitables impurezas contenidas en particular en las materias primas, una pequeña proporción (hasta el 1%) de otros constituyentes, por ejemplo unos agentes que ayudan a la fusión o al refinado de vidrio (SO_3 , Cl , Sb_2O_3 , As_2O_3) o que proceden de una adición eventual de calcín reciclado en la mezcla vitrificable.

En los vidrios según la invención, la sílice se mantiene generalmente en unos límites estrechos por las siguientes razones. Por encima del 75%, la viscosidad del vidrio y su aptitud para la desvitrificación aumentan en gran medida, lo cual dificulta su fusión y su vertido en el baño de estaño fundido. Por debajo del 64%, la resistencia hidrolítica del vidrio decrece rápidamente y la transmisión en lo visible disminuye asimismo.

La alúmina Al_2O_3 desempeña un papel particularmente importante en la resistencia hidrolítica del vidrio. Cuando el vidrio según la invención está destinado a formar unos cuerpos huecos que contienen líquidos, el contenido de alúmina es preferentemente superior o igual al 1%.

Los óxidos alcalinos Na_2O y K_2O facilitan la fusión del vidrio y permiten ajustar su viscosidad a las temperaturas elevadas con el fin de mantenerla cerca de la de un vidrio estándar. Se puede utilizar K_2O hasta el 5%, ya que más allá se plantea el problema del coste elevado de la composición. Por otro lado, el aumento del porcentaje de K_2O se puede realizar, esencialmente, solo en detrimento de Na_2O , lo cual contribuye a aumentar la viscosidad. La suma de los contenidos de Na_2O y K_2O , expresados en porcentajes ponderales, es preferentemente igual o superior al 10% y ventajosamente inferior al 20%. Si la suma de estos contenidos es superior al 20% o si el contenido de Na_2O es superior al 18%, la resistencia hidrolítica se reduce considerablemente. Los vidrios según la invención están preferentemente exentos de óxido de litio Li_2O debido a su coste elevado.

Los óxidos alcalinotérreos permiten adaptar la viscosidad del vidrio a las condiciones de elaboración.

Se puede utilizar MgO hasta aproximadamente el 10% y su supresión puede ser compensada, por lo menos en parte, por un aumento del contenido de Na_2O y/o SiO_2 . Preferentemente, el contenido de MgO es inferior al 5% y de manera particularmente ventajosa es inferior al 2%, lo cual tiene por efecto aumentar la capacidad de absorción en el infrarrojo sin perjudicar la transmisión en el visible. Unos bajos contenidos de MgO permiten disminuir además la cantidad de materias primas necesarias para la fusión del vidrio.

BaO tiene una influencia mucho más baja que CaO y MgO en la viscosidad del vidrio y el aumento de su contenido se realiza esencialmente en detrimento de los óxidos alcalinos, de MgO y sobre todo de CaO . Cualquier aumento de BaO contribuye a aumentar la viscosidad del vidrio a bajas temperaturas. Preferentemente, los vidrios según la invención están exentos de BaO y asimismo de óxido de estroncio (SrO), presentando estos elementos un coste elevado.

Además del respeto de los límites definidos anteriormente para la variación del contenido de cada óxido alcalinotérreo, es preferible para obtener las propiedades de transmisión deseadas, limitar la suma de los porcentajes ponderales de MgO , CaO y BaO a un valor igual o inferior al 15%.

La composición según la invención no comprende en general otros agentes absorbentes u otros colorantes (en particular CoO , MoO_3 , CeO_2 , V_2O_5 , o MnO), con la excepción de impurezas inevitables. De manera particularmente preferida, los vidrios según la invención no contienen óxidos de tierras raras, y en particular ni óxido de neodimio ni óxido de cerio, que son extremadamente caros. Ventajosamente, el vidrio según la invención está exento de partículas colorantes a base de CdS y/o CdSe debido a su alta toxicidad.

La composición de vidrio de acuerdo con la invención es apta para fundirse en las condiciones de producción del vidrio destinado al conformado de cuerpos huecos mediante las técnicas de prensado, de soplado, de moldeo. La fusión tiene lugar generalmente en unos hornos de llama, eventualmente provistos de electrodos que aseguran el calentamiento del vidrio en la masa mediante el paso de la corriente eléctrica entre los dos electrodos. Para facilitar la fusión, y en particular para hacerla mecánicamente interesante, la composición de vidrio presenta ventajosamente una temperatura que corresponde a una viscosidad η tal que $\log \eta = 2$ que es inferior a 1500°C . Más preferentemente, la temperatura que corresponde a la viscosidad η tal que $\log \eta = 3,5$ (anotada $T(\log \eta = 3,5)$) y la temperatura en el líquido (anotada T_{liq}) satisfacen la relación:

$$T(\log \eta = 3,5) - T_{\text{liq}} > 20^\circ\text{C}$$

y mejor aún:

$$T(\log \eta = 3,5) - T_{\text{liq}} > 50^\circ\text{C}.$$

La composición de vidrio según la invención se obtiene clásicamente mediante la fusión de una mezcla vitrificable en un horno. El vidrio según la invención no necesita en general la adición de agentes absorbentes

que no sean los contenidos en las materias primas. Las cantidades de óxido de hierro y de óxido de cromo necesarias para la composición según la invención son aportadas efectivamente en particular por los calcines.

5 Otro objetivo de la presente invención se refiere así a un procedimiento de fabricación de un vidrio que presenta una composición según la invención, que comprende una etapa de fusión de la mezcla vitrificable en un horno de fusión, aportando dicha mezcla vitrificable la totalidad de los óxidos comprendidos en dicha composición, y una etapa de conformado de dicho vidrio para obtener un objetivo hueco.

10 La invención tiene por objetivo asimismo el objeto de vidrio hueco formado por moldeo, prensado o soplado que presenta una composición química y unas propiedades ópticas tales como las definidas anteriormente.

La presente invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción detallada a continuación de ejemplos de realización no limitativos siguientes.

15 La siguiente composición de vidrio según la invención se preparó a partir de una mezcla vitrificable que comprende el 25% en peso de calcín semiblanco, estando los contenidos expresados en porcentajes ponderales:

SiO ₂	73,6%
Na ₂ O	12,4%
K ₂ O	0,8%
CaO	10,3%
MgO	1,1%
Al ₂ O ₃	0,35%
Fe ₂ O ₃ (total)	1430 ppm
Cr ₂ O ₃	30 ppm
S ²⁻	36 ppm
Redox	0,65

20 Los contenidos ponderales de óxidos de hierro y de cromo, así como de iones sulfuros, se miden por análisis químico.

El redox está definido como la relación molar entre el FeO y el hierro total expresada en forma de Fe₂O₃. El contenido de hierro total se mide por fluorescencia X y el contenido de FeO se mide por química utilizando la vía húmeda.

25 Los valores de las propiedades ópticas siguientes se calcularon para un espesor de vidrio de 5 mm a partir de espectros experimentales:

30 - el factor de transmisión luminosa, calculado entre 380 y 780 nm, así como la longitud de onda dominante y la pureza. Estos cálculos se efectúan teniendo en cuenta el iluminante C tal como el definido en la norma ISO/CIE 10526 y el observador de referencia colorimétrica C.I.E. 1931 tal como el definido por la norma ISO/CIE 10527.

35 - el poder filtrante definido como igual al valor del 100% menos la media aritmética de la transmisión entre 330 y 450 nm.

Los resultados se presentan a continuación:

Longitud de onda dominante	576 nm
Pureza	63%
Factor de transmisión luminosa	56%

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de vidrio silico-sodo-cálcico, que comprende los agentes absorbentes ópticos siguientes en un contenido que varía dentro de los límites ponderales siguientes:

Fe ₂ O ₃ (hierro total)	100 a 1600 ppm,
Cr ₂ O ₃	20 a 100 ppm,
S ²⁻	10 a 50 ppm,

presentando la composición un redox, definido por la relación molar entre el hierro ferroso y el hierro total, inferior a 0,7.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, tal que el contenido de óxido de hierro (Fe₂O₃) está comprendido entre 500 y 1500 ppm, en particular entre 800 y 1400 ppm.
- 15 3. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, tal que el contenido de óxido de cromo (Cr₂O₃) está incluso comprendido entre 20 y 80 ppm.
- 20 4. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, tal que el contenido de iones sulfuros (S²⁻) está comprendido entre 20 y 40 ppm.
- 25 5. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, tal que el redox es inferior a 0,68, preferentemente inferior a 0,67, más preferentemente inferior a 0,66.
- 30 6. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, tal que el vidrio presenta, para un espesor de 5 mm, una longitud de onda dominante comprendida entre 574 y 578 nm, una pureza del 45 al 70%, y un factor de transmisión luminosa superior al 50%.
7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, tal que el vidrio presenta, para un espesor de 5 mm, un poder filtrante superior o igual al 80%.
8. Objeto de vidrio hueco formado por moldeo, prensado o soplado, tal que su composición química y sus propiedades ópticas están definidas por cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.