

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 598**

51 Int. Cl.:

**C03C 4/04**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.10.2013 PCT/US2013/063199**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14070362**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2013 E 13777209 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2914557**

54 Título: **Métodos de producción de recipientes de vidrio de colores**

30 Prioridad:

**01.11.2012 US 20121366629**

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

**04.01.2021**

73 Titular/es:

**OWENS-BROCKWAY GLASS CONTAINER INC.  
(100.0%)**

**One Michael Owens Way  
Perrysburg, OH 43551, US**

72 Inventor/es:

**ORDWAY, EDWARD;  
HOWSE, TERENCE, K.;  
BAKER, DANIEL;  
BARTON, STEPHEN y  
CLICK, CAROL, A.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 800 598 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**

Métodos de producción de recipientes de vidrio de colores

La presente divulgación está dirigida a recipientes de vidrio y, más particularmente, a la coloración de recipientes de vidrio.

5 Antecedentes y resumen de la divulgación

Los recipientes de vidrio a menudo se componen del llamado vidrio de soda-cal, también llamado vidrio de soda-cal-sílice. Muchos de estos recipientes están coloreados, por ejemplo, con fines estéticos o funcionales. Se pueden producir los recipientes de vidrio de colores a partir de composiciones de vidrio de soda-cal-sílice que incluyen uno o más colorantes. Por ejemplo, se puede hacer el vidrio verde de una composición de vidrio de soda-cal que incluye óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) como colorante, y se puede hacer el vidrio azul agregando óxido de cobalto ( $\text{CoO}$ ) a una composición de vidrio de soda-cal. Las patentes los Estados Unidos que ilustran composiciones de vidrio coloreado de este tipo incluyen los documentos 3,326,702, 3,330,638, 3,345,190, 3,498,806, y 4,312,953.

10

Algunos colorantes en las composiciones de vidrio de soda-cal pueden no impartir inmediatamente color al vidrio. En cambio, se puede necesitar desarrollar el color por un proceso de tratamiento térmico conocido como "opacificación". En este proceso, se forman los recipientes de vidrio a partir de una composición de vidrio que contiene materiales colorantes "latentes". Posteriormente, se calientan los recipientes de vidrio a una temperatura ligeramente superior a las temperaturas de recocido normales, de modo que los materiales colorantes latentes en el vidrio interactúan u "opacifican" para impartir color al vidrio. Las patentes de los Estados Unidos que ilustran este método de colorear recipientes de vidrio incluyen los documentos 2,672,423, 3,513,003, 3,627,548, 2010/101275, 2,653,419, 2,233,343, 4,312,953, 3 498 806 y 2,922,720. Estos documentos describen métodos para fabricar vidrio de un color específico a partir de una composición de vidrio específica, es decir, una composición de vidrio específica permite la fabricación de un vidrio de un color específico.

15  
20

Un objeto general, de acuerdo con un aspecto de la divulgación, es proporcionar una mezcla de materiales colorantes latentes que pueden introducirse en una gama de composiciones de vidrio base opacificante, desarrollando un color rojo intenso o visualmente negro. En consecuencia, se pueden denominar estos recipientes de vidrio como "opacificados por color". El paso de tratamiento térmico u opacificación es opcional, lo que imparte flexibilidad a la producción en masa de recipientes de vidrio de diferentes colores.

25

La presente invención se dirige a un método para fabricar una pluralidad de recipientes de vidrio color opacificado como se define en la reivindicación 1 independiente. Las realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones 2-14 dependientes.

30

La presente divulgación incorpora una serie de aspectos que pueden implementarse por separado o en combinación entre sí.

De acuerdo con un aspecto de la divulgación, se proporciona una mezcla de materiales colorantes latentes formulados para su uso con una pluralidad de composiciones de vidrio base de soda-cal-sílice que tienen números rédox en el intervalo de -40 a +20 para producir un pluralidad de composiciones de vidrio de color opacificado y una pluralidad de recipientes de vidrio de color opacificado. La mezcla de materiales colorantes latentes incluye óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), óxido estannoso ( $\text{SnO}$ ), óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) y carbono (C).

35

De acuerdo con otro aspecto de la divulgación, se proporciona un método para hacer una pluralidad de recipientes de vidrio de color opacificado. En este método, se introduce una mezcla de materiales colorantes latentes en composiciones de vidrio de base de soda-cal-sílice que tienen un número rédox en el intervalo de -40 a +20 para producir composiciones de vidrio de color opacificado. La mezcla de materiales colorantes latentes incluye óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), óxido estannoso ( $\text{SnO}$ ), óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) y carbono (C). A partir de entonces, se forma una pluralidad de recipientes de vidrio de color opacificado por color a partir de las composiciones de vidrio de color opacificado.

40

De acuerdo con otro aspecto más de la divulgación, se proporciona un método para hacer una pluralidad de recipientes de vidrio de color opacificado. En este método, se prepara una composición de vidrio de soda-cal-sílice que incluye: 60-75 % en peso de  $\text{SiO}_2$ , 7-15 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6-12 % en peso de  $\text{CaO}$ , 0.1-3.0 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.0-2.0 % en peso de  $\text{MgO}$ , 0.0-2.0 % en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ , y 0.01-0.30 % en peso de  $\text{SO}_3$ , y se mezcla una composición de material colorante latente en la composición de vidrio de soda-cal-sílice para producir una composición de vidrio de color opacificado que incluye: 0,0875-0,35 % en peso de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), 0.06-0.5 % en peso de óxido estannoso ( $\text{SnO}$ ), 0.0125-0,05 % en peso de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), y 0.02-0.10 % en peso de carbono (C). A partir de entonces, se forma una pluralidad de recipientes de vidrio de color opacificado a partir de la composición de vidrio de color opacificado.

45  
50

De acuerdo con un aspecto adicional de la divulgación, se proporciona un recipiente de vidrio de color opacificado que tiene una composición de vidrio de recipiente que incluye una porción de vidrio base y una porción de colorante latente. La porción de vidrio base comprende: 60-75 % en peso de  $\text{SiO}_2$ , 7-15 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6-12 % en peso

55

de CaO, 0.1-3.0 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.0-2.0 % en peso de MgO, 0.0-2.0 % en peso de K<sub>2</sub>O, y 0.01-0.30 % en peso de SO<sub>3</sub>, y la porción de colorante latente comprende: 0.0875-0.35 % en peso de óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O), 0.06-0.5 % en peso de óxido estannoso (SnO), y 0.0125-0.05 % en peso de óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Breve descripción de los dibujos

- 5 La divulgación, junto con objetos adicionales, características, ventajas y aspectos de la misma, se entenderá mejor a partir de la siguiente descripción, las reivindicaciones adjuntas y el dibujo adjunto, en el que:

La FIG. 1 es una elevación lateral de un recipiente de vidrio de acuerdo con una realización a manera de ejemplo de la presente divulgación.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- 10 De acuerdo con realizaciones a manera de ejemplo de un proceso de fabricación actualmente divulgado, se ha encontrado una mezcla de materiales colorantes latentes, que se pueden introducir en una pluralidad de composiciones de vidrio base que tienen un intervalo de números rédox para producir composiciones de vidrio de colores opacificados y recipientes de vidrio de colores opacificados. Los recipientes de vidrio de colores opacificados producidos por el proceso de fabricación actualmente divulgados son inicialmente de colores luminosos o claros, pero se pueden calentar a una temperatura ligeramente superior a las temperaturas de recocido normales para opacificar en rojo o negro en los mismos.

- 20 Como se usa aquí, el término "ligeramente coloreado" es un término relativo y se refiere al vidrio que es relativamente transparente o translúcido en comparación con los recipientes de vidrio rojo o negro de color profundo producidos al opacificar. En una forma de realización, los recipientes de vidrio de color opacificado inicialmente de color claro pueden aparecer incoloros o de color azul claro, pero al opacificar pueden volverse de color rojo intenso. En otra realización, los recipientes de vidrio de color opacificado coloreados inicialmente de forma luminosa pueden tener una coloración ámbar, azul cobalto o verde esmeralda, pero al opacificar pueden volverse visualmente negros. Es decir, al opacificar, se reducirá la transmisión de luz visible a través de los recipientes de vidrio de tal manera que los recipientes de vidrio aparezcan visualmente negros para el ojo humano en condiciones de iluminación natural (por ejemplo, luz solar indirecta) a la distancia del brazo.

La FIG. 1 ilustra una realización a manera de ejemplo de un recipiente 10 de vidrio que puede producirse de acuerdo con una realización a manera de ejemplo del proceso de fabricación actualmente divulgado, como se describe más adelante aquí.

- 30 Se puede producir el recipiente 10 de vidrio mediante el siguiente método. Además de la siguiente divulgación, se pueden encontrar condiciones y procedimientos a manera de ejemplo para componer y fundir vidrio para recipientes de producción, por ejemplo Handbook of Glass Manufacture by Fay V. Tooley (3ra ed., Ashlee Publishing 1984).

- 35 El método puede incluir la preparación de un lote de materias primas, es decir, los materiales de partida para una composición de vidrio de color opacificado. De acuerdo con las realizaciones de la presente divulgación, se formula el lote de materias primas para producir una composición de vidrio que tiene un potencial de oxidación-reducción, o potencial "rédox", dentro de un intervalo predeterminado. Una técnica aceptada para cuantificar el potencial rédox del vidrio fundido es calcular su llamado "número rédox", como se describe en Simpson y Myers, "The Redox Number Concept and Its Use by the Glass Technologist", Glass Technology, Vol. 19, No. 4, 4 de agosto de 1978, páginas 82 --- 85. En general, se define una composición de vidrio "oxidante" como una composición de vidrio que tiene un número rédox de cero o superior, y se define una composición de vidrio "reducida" como una composición de vidrio que tiene un número rédox negativo. De acuerdo con las realizaciones de la presente divulgación, se formula el lote de materias primas para producir una composición de vidrio que tiene un número rédox en el intervalo de -40 a +20.

- 45 El lote de materias primas puede incluir materiales precursores de vidrio de soda-cal-sílice, que pueden incluir materiales de vidrio base y, opcionalmente, materiales colorantes. Los materiales de vidrio base pueden incluir arena (SiO<sub>2</sub>), carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), piedra caliza (CaCO<sub>3</sub>), dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y materiales que contienen alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como el feldespato, así como el casquete. Los materiales colorantes en el lote de materias primas pueden estar en forma de compuestos metálicos o materiales que contienen un metal elemental específico o un compuesto metálico que produce un color deseado en vidrio de soda-cal. Los ejemplos de materiales colorantes adecuados pueden incluir, por ejemplo, óxidos de hierro (por ejemplo, FeO o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxidos de cromo (por ejemplo, CrO o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y/u óxidos de cobalto (por ejemplo, CoO o Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

- 55 El lote de materias primas puede incluir además materiales suplementarios que tienen un efecto oxidante o reductor sobre la composición de vidrio. Por ejemplo, el lote de materias primas puede incluir uno o más agentes oxidantes, tal como yeso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), torta de sal (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), nitrato de sodio (NaNO<sub>3</sub>) y nitrato de potasio (KNO<sub>3</sub>), así como uno o más agentes reductores, tales como carbono (C), pirita de hierro (FeS<sub>2</sub>), cromita de hierro (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y sulfuro de azufre (por ejemplo, como sulfuro ferroso, FeS).

5 El lote de materias primas también puede incluir materiales colorantes latentes. Los materiales colorantes latentes pueden estar en forma de una mezcla, tal como una mezcla de cobre (Cu), estaño (Sn), bismuto (Bi) y materiales que contienen carbono (C) adecuados, que reaccionan en la masa fundida para formar una pareja rédox de óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O), óxido estannoso (SnO) y óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Por ejemplo, se pueden agregar cobre (Cu), estaño (Sn), bismuto (Bi) y carbono (C) al lote de materias primas en forma elemental y/o en forma de compuesto, por ejemplo, en forma de óxido.

10 La pareja rédox de Cu<sub>2</sub>O, SnO y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permite la formación de partículas de cobre coloidales en el vidrio mediante el proceso de tratamiento térmico conocido como "opacificación". Sin embargo, esta pareja rédox no altera el color del vidrio hasta que se trata adecuadamente con calor. La formación de partículas de cobre coloidales en los vidrios convencionales de pedernal o azul ártico imparte una coloración roja al vidrio. Por otro lado, cuando se forman las partículas coloidales de cobre en vidrios base ámbar, azul cobalto o verde esmeralda convencionales, el vidrio se vuelve visualmente de color negro. En consecuencia, esta pareja rédox permite la producción de más de un color de vidrio a partir de una composición de vidrio de un solo color opacificado. Por ejemplo, se pueden producir los recipientes de vidrio azul ártico y los recipientes de vidrio rojo a partir de una única composición de vidrio de color opacificado opacificando solo una porción de los recipientes de vidrio formados a partir de la composición de vidrio. Como otro ejemplo, se pueden producir los recipientes de vidrio verde esmeralda y los recipientes de vidrio negro a partir de una composición de vidrio de un solo color opacificado opacificando solo una porción de los recipientes de vidrio formados a partir de la composición de vidrio.

20 El método puede incluir la fusión del lote de materias primas en un horno por lotes de vidrio para producir vidrio fundido. Se puede fundir el lote de materias primas a temperaturas preferiblemente entre 1400 y 1500 grados Celsius durante aproximadamente dos a cuatro horas, más preferiblemente entre 1425 y 1475 grados Celsius, y lo más preferiblemente a aproximadamente 1450 grados Celsius durante aproximadamente tres horas. A partir de entonces, el vidrio fundido puede fluir desde el tanque hasta un refinador donde está acondicionado. Desde el horno, se puede dirigir el vidrio fundido hacia uno o más antecrisoles.

25 En una realización, denominada aquí como un método de coloración en tanque, el lote de materias primas fundidas en el horno por lotes de vidrio puede incluir materiales de vidrio base, materiales colorantes latentes y, opcionalmente, algunos otros materiales colorantes. Cuando se funde este lote de materias primas que contiene colorante latente en el horno de procesamiento por lotes de vidrio, se produce una composición de vidrio fundido de color opacificado. Se usa aquí el término "color opacificado" para indicar una composición de vidrio o un recipiente de vidrio formado que incluye materiales colorantes latentes, y se puede calentar a una temperatura ligeramente superior a las temperaturas de recocido normales para que los materiales colorantes latentes interactúen u "opacificuen" para cambiar el color al vidrio.

35 En otra realización, denominada aquí como un método de coloración en el antecrisol, el lote de materias primas fundidas en el horno por lotes de vidrio puede incluir materiales de vidrio base y, opcionalmente, algunos otros materiales colorantes. Sin embargo, en esta realización, el lote de materias primas no contiene ningún material colorante latente. Cuando se funde este lote de materias primas en el horno por lotes de vidrio, se produce una composición de vidrio fundido, por ejemplo, de sílex, azul ártico, ámbar, azul cobalto o verde esmeralda. Posteriormente, corriente abajo del horno por lotes, se añaden materiales colorantes latentes a la composición de vidrio base en uno o más de los antecrisoles. En esta realización, se prepara una composición de vidrio de color opacificado mediante la introducción de materiales colorantes latentes en un vidrio base previamente preparado en uno o más de los antecrisoles.

Se puede considerar que una composición de vidrio de color opacificado preparada por cualquier método tiene una porción de vidrio base y una porción de colorante latente.

45 La porción de vidrio base puede incluir materiales de vidrio de soda-cal-sílice. Por ejemplo, la porción de vidrio base puede incluir sustancialmente los mismos materiales presentes en un vidrio de sílex, azul ártico, ámbar, azul cobalto o verde esmeralda.

50 Se emplea el término "vidrio de sílex" en su sentido convencional en tecnología de vidrio como un vidrio generalmente incoloro o transparente, y puede caracterizarse como un vidrio oxidado, que tiene un número rédox de cero o superior. Por ejemplo, el vidrio de sílex puede tener un número rédox en el intervalo de aproximadamente +2 a aproximadamente +20. Una composición de vidrio de sílex actualmente preferida puede comprender los siguientes materiales en los siguientes intervalos de cantidades en peso:

60-75 %	SiO <sub>2</sub>
7-13 %	Na <sub>2</sub> O
6-12 %	CaO
0.1-3.0 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

55

## ES 2 800 598 T3

0.0-2.0 %	MgO
0.0-2.0 %	K <sub>2</sub> O
0.05-0.30 %	SO <sub>3</sub>

5 Más particularmente, y solo a modo de ejemplo, una composición de vidrio de sílex actualmente preferida puede comprender los siguientes materiales en sustancialmente las cantidades indicadas en peso:

	73 %	SiO <sub>2</sub>
	13.3 %	Na <sub>2</sub> O
	10.5 %	CaO
	1.3 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	0.2 %	MgO
	0.2 %	K <sub>2</sub> O
	0.2 %	SO <sub>3</sub> .

15 Se emplea también el término "vidrio azul ártico" en su sentido convencional y se refiere a un vidrio ligeramente coloreado que tiene tonos azules (por ejemplo, vidrio azul claro). El vidrio azul ártico también puede caracterizarse como un vidrio oxidado, que tiene un número rédox de cero o superior. Por ejemplo, el vidrio azul ártico puede tener un número rédox en el intervalo de aproximadamente +2 a aproximadamente +20. Una composición de vidrio azul ártico actualmente preferida puede comprender los siguientes materiales en los siguientes intervalos de cantidades en peso:

	60-75 %	SO <sub>2</sub>
20	7-15 %	Na <sub>2</sub> O
	6-12 %	CaO
	0.1-3.0 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0.0-2.0 %	MgO
	0.0-2.0 %	K <sub>2</sub> O
25	0.01-0.10 %	SO <sub>3</sub>
	0.1-0.3 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .

Más particularmente, y solo a modo de ejemplo, una composición de vidrio azul ártico actualmente preferida puede comprender los siguientes materiales en sustancialmente las cantidades indicadas en peso:

	73.0 %	SiO <sub>2</sub>
30	12.9 %	Na <sub>2</sub> O
	11.5 %	CaO
	1.4 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0.1 %	MgO
	0.5 %	K <sub>2</sub> O
35	0.04 %	SO <sub>3</sub>
	0.2 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .

40 Se emplea también el término "vidrio ámbar" en su sentido convencional y se refiere a un vidrio que tiene una coloración ámbar que reduce la transmisión de luz a través del recipiente de vidrio. El vidrio ámbar puede caracterizarse como un vidrio reducido, que tiene un número rédox de -20 o menos. Por ejemplo, el vidrio ámbar puede tener un número rédox en el intervalo de aproximadamente -20 a aproximadamente -40. Una composición de vidrio ámbar actualmente preferida puede comprender los siguientes materiales en los siguientes intervalo de cantidades en peso:

## ES 2 800 598 T3

	60-75 %	SiO <sub>2</sub>
	7-15 %	Na <sub>2</sub> O
	6-12 %	CaO
	0.1-3.0 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	0.0-2.0 %	MgO
	0.0-2.0 %	K <sub>2</sub> O
	0.01-0.10 %	SO <sub>3</sub>
	0.2-0.6 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .

10 Más particularmente, y solo a modo de ejemplo, una composición de vidrio ámbar actualmente preferida puede comprender los siguientes materiales en cantidades sustancialmente en peso indicadas:

	73.0 %	SiO <sub>2</sub>
	13.1 %	Na <sub>2</sub> O
	10.9 %	CaO
	1.4 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15	0.4 %	MgO
	0.4 %	K <sub>2</sub> O
	0.05 %	SO <sub>3</sub>
	0.4 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

20 Se emplea también el término "vidrio azul cobalto" en su sentido convencional y se refiere a un vidrio que tiene coloración azul (por ejemplo, vidrio azul). El vidrio cobalto puede caracterizarse como un vidrio reducido u oxidado, que tiene un número rédox en el intervalo de aproximadamente -20 a aproximadamente +10. Una composición de vidrio azul cobalto actualmente preferida puede comprender los siguientes materiales en los siguientes intervalos de cantidades en peso:

	60-75 %	SiO <sub>2</sub>
25	7-15 %	Na <sub>2</sub> O
	6-12 %	CaO
	0.1-3.0 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0.0-2.0 %	MgO
	0.0-2.0 %	K <sub>2</sub> O
30	0.01-0.25 %	SO <sub>3</sub>
	0.01-0.25 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0.01-0.15 %	CoO.

35 Más particularmente, y solo a modo de ejemplo, una composición de vidrio azul cobalto actualmente preferida puede comprender los siguientes materiales en sustancialmente las cantidades en peso indicadas:

	73 %	SiO <sub>2</sub>
35	13 %	Na <sub>2</sub> O
	11 %	CaO
	1.6 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0.5 %	MgO

## ES 2 800 598 T3

0.4 %	K <sub>2</sub> O
0.15 %	SO <sub>3</sub>
0.10 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.06 %	CoO.

5 Se emplea también el término "vidrio verde esmeralda" en su sentido convencional y se refiere a un vidrio que tiene coloración verde. El vidrio verde esmeralda se puede caracterizar como un vidrio reducido, que tiene un número rédox de aproximadamente -5. Por ejemplo, el vidrio verde esmeralda puede tener un número rédox de aproximadamente +1 a -10. Una composición de vidrio verde esmeralda actualmente preferida puede comprender los siguientes materiales en los siguientes intervalos de cantidades en peso:

10		60-75 %	SiO <sub>2</sub>
		7-15 %	Na <sub>2</sub> O
		6-12 %	CaO
		0.1-3,0 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		0.0-2.0 %	MgO
15		0.0-2.0 %	K <sub>2</sub> O
		0.01-0.25 %	SO <sub>3</sub>
		0.01-0.40 %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		0.1-0,6 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

20 Más particularmente, y solo a modo de ejemplo, una composición de vidrio verde esmeralda actualmente preferida puede comprender los siguientes materiales en sustancialmente las cantidades indicadas en peso:

		73 %	SiO <sub>2</sub>
		13.3 %	Na <sub>2</sub> O
		10.5 %	CaO
		1.7 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
25		0.4 %	MgO
		0.4 %	K <sub>2</sub> O
		0.08 %	SO <sub>3</sub>
		0.25 %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		0.3 %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .

30 La porción colorante latente de la composición de vidrio de color marcado puede incluir óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O), óxido estannoso (SnO), óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y carbono (C). Como se discutió anteriormente, se ha encontrado que esta combinación de materiales permite la opacificación del cobre (Cu) (es decir, la formación de coloides de cobre) en recipientes de vidrio de soda-cal. Además, cuando está presente en cantidades adecuadas, esta combinación de materiales colorantes latentes no alterará la coloración del vidrio base a menos que se realice un tratamiento térmico  
35 adicional o un paso de opacificar. Por lo tanto, el uso de estos materiales colorantes latentes en las composiciones de vidrio de soda-cal puede proporcionar flexibilidad a la producción de diferentes recipientes de vidrio coloreados sobre una base de producción en masa.

40 La relación molar de óxido de estaño (SnO) a óxido de cobre (Cu<sub>2</sub>O) en la porción de colorante latente puede ser de aproximadamente uno, por ejemplo, la relación molar puede estar en el intervalo de 0.9-1, o en el intervalo de aproximadamente 1-0.9. Sin embargo, la porción de colorante latente puede contener adecuadamente un exceso de óxido de estaño (SnO). Por ejemplo, cuando hay un exceso de óxido de estaño (SnO) en la porción de colorante latente, la relación molar de óxido de estaño (SnO) a óxido de cobre (Cu<sub>2</sub>O) puede ser de aproximadamente 1.5.

45 En una realización, la composición de vidrio de color opacificado puede incluir aproximadamente 0.175 % en peso de óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O), aproximadamente 0.25% en peso de óxido estannoso (SnO), aproximadamente 0.0125% en peso de óxido de bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y aproximadamente 0.06% en peso de carbono (C). Por ejemplo, la

composición de vidrio de color opacificado puede incluir 0.0875-0.35 % en peso de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), 0.06-0.5 % en peso de óxido estannoso ( $\text{SnO}$ ), 0.006-0.05 % en peso de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) y 0.02- 0.10 % en peso de carbono (C).

5 En otra realización, la composición de vidrio de color opacificado puede incluir sustancialmente 0.175% en peso de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), sustancialmente 0.25% en peso de óxido estannoso ( $\text{SnO}$ ), sustancialmente 0.0125% en peso de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), y sustancialmente 0.06% en peso de carbono (C). Como se usa aquí, el término "sustancialmente" indica dentro de las tolerancias de fabricación habituales en la industria de fabricación de recipientes de vidrio.

10 La porción restante de la composición de vidrio de color opacificado puede incluir pequeñas cantidades de otros materiales. Estos pueden ser aditivos, residuos del vidrio y/o impurezas típicas en la industria de fabricación de recipientes de vidrio. Dichos materiales pueden estar presentes en cantidades de trazas, por ejemplo, menos del 0.2% en peso. En un ejemplo específico, la porción restante de la composición de vidrio de color opacificado puede incluir trazas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaO}$  y/o  $\text{SrO}$ .

15 El método también puede incluir la formación de recipientes de vidrio a partir de la composición de vidrio de colores opacificados, y estos recipientes de vidrio pueden denominarse "colores opacificados". Un alimentador ubicado en un extremo corriente abajo de uno o más antecrisoles puede medir gotas de vidrio fundido y enviarlas a máquinas de formación de recipientes de vidrio. A partir de entonces, se pueden formar las gotas en recipientes de vidrio, por ejemplo, en máquinas de secciones individuales mediante procesos de prensado y soplado o soplado y soplado, o de cualquier otra manera adecuada mediante cualquier equipo adecuado.

20 El método incluye además el recocido de los recipientes de vidrio de color opacificado de cualquier manera adecuada, por ejemplo, en un horno de recocido. En una entrada, extremo caliente o porción corriente arriba del horno de recocido, la temperatura puede estar entre 550 y 600 grados Celsius. A través del horno de recocido, la temperatura puede reducirse gradualmente a una porción corriente abajo, extremo frío o salida del horno de recocido, por ejemplo, a una temperatura allí de entre 130 grados Celsius y 65 grados Celsius. En cualquier caso, se recuecen los recipientes de vidrio de color opacificado, entre 550 y 600 grados Celsius durante 30 a 90 minutos, más preferiblemente entre 525 y 575 grados Celsius durante 45 a 75 minutos, y lo más preferiblemente a sustancialmente 550 grados Celsius durante una hora.

25 El método también incluye elevar la temperatura de los recipientes de vidrio de color opacificado por encima de la temperatura más alta a la que se recuecen (es decir, la temperatura de recocido más alta) para lograr una coloración roja o negra en los recipientes de vidrio. En consecuencia, este paso de aumento de temperatura puede denominarse "opacificación".

30 El paso de opacificar o elevar la temperatura incluye el tratamiento térmico de los recipientes de vidrio de color opacificado entre 600 y 680 grados Celsius durante 10 a 90 minutos para producir recipientes de vidrio negro opacificado o rojo opacificado. En un ejemplo más específico, el paso de aumento de la temperatura puede incluir el tratamiento térmico de los recipientes de vidrio de color opacificado entre 630 y 650 grados Celsius durante 30 a 40 minutos.

35 Se puede llevar a cabo el paso de aumento de temperatura u opacificación después del paso de recocido. Por ejemplo, se puede usar un horno u horno de recocido secundario en línea o fuera de línea corriente abajo del horno de recocido. La temperatura de los recipientes de vidrio de color opacificado puede elevarse en el horno o en el horno de recocido secundario a una temperatura y durante un tiempo adecuado para lograr un color deseado en los recipientes de vidrio. A partir de entonces, se puede reducir la temperatura de los recipientes de vidrio negro opacificado o rojo opacificado, por ejemplo, de acuerdo con un programa de recocido para evitar fracturas o fallas de los recipientes.

40 En otra realización, se puede llevar a cabo el paso de aumento de temperatura u opacificación entre el momento en que comienza el paso de recocido y el momento en que termina el paso de recocido. En un ejemplo, se puede usar un horno separado fuera de línea adyacente al hornor de recocido. En otro ejemplo, se puede operar el horno de recocido de acuerdo con un perfil de calentamiento modificado. Por ejemplo, el perfil de calentamiento modificado puede incluir un perfil de temperatura de recocido típico modificado para incluir temperaturas y tiempos adecuados para lograr el color deseado en los recipientes de vidrio antes, durante o después del recocido.

45 Los recipientes de vidrio pueden, en algunos aspectos, tener una composición de vidrio de recipiente que sea diferente de la de la composición de vidrio de color opacificado. Por ejemplo, la cantidad de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) retenido en los recipientes de vidrio puede ser sustancialmente menor que la cantidad de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) utilizada para preparar la composición de vidrio de color opacificado. Sin embargo, la cantidad real de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) retenido en los recipientes de vidrio variará dependiendo de la composición del vidrio base y de la cantidad de carbono (C) en la composición de vidrio de color opacificado. En general, cuanto más carbono (C) se agrega a una composición de vidrio base, menos trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) será retenido en los recipientes de vidrio.

50 En realizaciones adecuadas, la cantidad de trióxido ( $\text{SO}_3$ ) retenido en los recipientes de vidrio estará en el intervalo de 0.01-0.22 % en peso. En una realización específica, una composición de vidrio oxidado que tiene un número

rédox en el intervalo de cero a +14 típicamente dará como resultado recipientes de vidrio que incluyen aproximadamente 0.04-0.14 % en peso de trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>). En otra realización específica, una composición de vidrio reducida que tiene un número rédox en el intervalo de -4 a -40 típicamente dará como resultado recipientes de vidrio que incluyen aproximadamente 0.005-0.02 % en peso de trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>).

5 En un ejemplo representativo, se preparó una composición de vidrio de color opacificado añadiendo colorante latente a una composición de vidrio azul ártico. La composición de vidrio de color opacificado tal como se preparó incluía 0.11 % en peso de trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>) y 0.089 % en peso de carbono (C), y se encontró que los recipientes de vidrio formados a partir de esta composición de vidrio resistente al color contenían 0.043 % en peso de trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>), que es aproximadamente el 40% de la cantidad original.

10 Se puede retener el colorante latente de Cu<sub>2</sub>O, SnO y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en gran medida en la composición de vidrio del recipiente. Por ejemplo, se puede retener aproximadamente el 75-100 % del Cu<sub>2</sub>O, SnO y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la composición de vidrio de color opacificado en la composición de vidrio del recipiente.

15 De acuerdo con la presente divulgación, se proporciona una mezcla de materiales colorantes latentes que pueden introducirse en una pluralidad de composiciones de vidrio base que tienen un intervalo de números rédox para producir composiciones de vidrio de color opacificado y recipientes de vidrio de color opacificado que pueden ser rojo opacificado o negro opacificado, dependiendo de la composición del vidrio base.

20 En una realización, se puede introducir esta mezcla de colorante latente en un vidrio de sílex o un vidrio azul ártico que tiene un número rédox en el intervalo de +2 a +20 para producir una composición de vidrio de color opacificado y recipientes de vidrio de color opacificado que puede ser rojo opacificado. En otra realización, se puede introducir la mezcla de materiales colorantes latentes en un vidrio base ámbar que tiene un número rédox en el intervalo de -20 a -40 para producir una composición de vidrio de color opacificado y recipientes de vidrio de color opacificado que puede ser negro opacificado. En otra realización más, se puede introducir la mezcla de colorante latente en un vidrio base azul cobalto que tiene un número rédox en el intervalo de -20 a +10 para producir una composición de vidrio de color opacificado y recipientes de vidrio de color opacificado que pueden ser negro opacificado. En una realización adicional, se puede introducir la mezcla de materiales colorantes latentes en un vidrio base de color verde esmeralda que tiene un número rédox de aproximadamente -5 para producir una composición de vidrio de color opacificado y recipientes de vidrio de color opacificado que puede ser negro opacificado.

### Ejemplos

Se prepararon varias muestras de prueba de vidrio en un entorno de laboratorio y se observó color en cada muestra.

30 En cada uno de los siguientes ejemplos, se preparó un lote de materias primas y se usó para producir 300 g de vidrio fundido. Se pesó la cantidad necesaria de cada materia prima para cada composición de vidrio de acuerdo con la práctica estándar de cálculo de lotes común en la industria del vidrio. Posteriormente, las materias primas se trituraron y se molieron usando un mortero y pistilo para romper el material aglomerado, y se mezclaron usando una mezcladora durante aproximadamente diez minutos. Mientras se mezclaba, se calentó previamente un crisol en un horno a 1350 grados Celsius durante aproximadamente diez minutos. Se retiró el crisol del horno y se añadió todo el lote de materias primas al crisol. Se posicionó nuevamente el crisol en el horno, y se aumentó la temperatura del horno para formar una masa fundida de vidrio que tenía una temperatura de aproximadamente 1450 grados Celsius. Se mantuvo la masa fundida de vidrio a esa temperatura durante aproximadamente 3.5 horas.

40 Después de eso, se vertió el vidrio fundido en tortas templadas aplanadas. Se posicionaron algunas de las tortas en un horno de recocido a 550 grados Celsius, mientras que algunas de las tortas no fueron recocidas. Se recocieron las tortas que se posicionaron en el horno de recocido a una temperatura de aproximadamente 550 grados Celsius durante aproximadamente 10 a 20 minutos, y luego se abrió una puerta del horno de recocido hasta que la temperatura del horno de recocido disminuyó a una temperatura de aproximadamente 300 grados Celsius. Posteriormente, la temperatura del horno de recocido se ajustó a 20 grados Celsius para dejar que el vidrio se enfriara a temperatura ambiente durante la noche.

### Ejemplo 1

En este ejemplo, se preparó un lote de materias primas y se usó para producir 300 g de vidrio de color opacificado. El lote incluía las materias primas necesarias para una composición de vidrio de sílex, así como cantidades adecuadas de los materiales colorantes latentes.

50 Después del recocido de las tortas de vidrio de color opacificado, se trataron térmicamente a temperaturas de horno de 550, 600 y 650 grados Celsius durante 30, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos. A 550 grados Celsius, se observó una opacificación uniforme y un buen color rojo después de 150 minutos. A 600 y 650 grados Celsius, las muestras alcanzaron un tono rojo en 30 minutos y luego continuaron oscureciéndose hasta casi negro en 180 minutos.

### Ejemplo 2

En este ejemplo, el lote de materias primas incluía las materias primas necesarias para una composición de vidrio azul cobalto, así como cantidades adecuadas de los materiales colorantes latentes.

5 Después del recocido de las tortas de vidrio de color opacificado, se trataron térmicamente a temperaturas de horno de 550, 600 y 650 grados Celsius durante duraciones de 15 a 90 minutos. A 600 y 650 grados Celsius, las muestras se pusieron negras por 30 minutos.

### **Ejemplo 3**

En este ejemplo, el lote de materias primas incluía las materias primas necesarias para una composición de vidrio verde esmeralda, así como cantidades adecuadas de los materiales colorantes latentes.

10 La relación de carbono en esta mezcla estaba en una relación estándar de carbono a sílice para un vidrio verde esmeralda. Esto difiere del vidrio de sílex (arriba) en que relativamente más carbono está presente. Para producir vidrio verde esmeralda, puede buscarse un número rédox entre -5.3 y -5.8, y puede obtenerse ajustando la cantidad de carbono en el lote.

15 Por lo tanto, se han divulgados métodos adecuados para producir una composición de vidrio de color opacificado y recipientes de vidrio de color opacificado que satisfacen completamente todos los objetos y ramificaciones expuestos previamente. Se ha presentado la divulgación en conjunción con varias realizaciones a manera de ejemplo, y se han discutido modificaciones y variaciones adicionales. Otras modificaciones y variaciones se evidenciarán fácilmente por sí mismas a personas de habilidad ordinaria en la técnica en vista de la discusión anterior.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para hacer una pluralidad de recipientes de vidrio de color opacificado, donde el método incluye los pasos de:
  - 5 introducir una mezcla de materiales colorantes latentes en una composición de vidrio base de soda-cal-sílice que tiene un número rédox en el intervalo de -40 a +20 para producir una composición de vidrio de color opacificado, donde la mezcla de materiales colorantes latentes comprende óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), óxido estannoso ( $\text{SnO}$ ), óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) y carbono (C); y
  - 10 formar una pluralidad de recipientes de vidrio de color opacificado a partir de la composición de vidrio de color opacificado, recocer la pluralidad de recipientes de vidrio de color opacificado entre 550 grados Celsius y 600 grados Celsius durante 30 a 90 minutos, y
  - elevar la temperatura de la pluralidad de recipientes de vidrio de color opacificado a entre 600 grados Celsius y 680 grados Celsius durante 10 a 90 minutos para producir recipientes de vidrio negro opacificado o rojo opacificado.
2. El método expuesto en la reivindicación 1, en el que se eleva la temperatura de la pluralidad de recipientes de vidrio a entre 630 y 650 grados Celsius durante 30 a 40 minutos para producir la pluralidad de recipientes de vidrio rojo o negro.
3. El método establecido en la reivindicación 1, en el que la composición de vidrio base de soda-cal-sílice es una composición de vidrio de sílex o azul ártico y se eleva la temperatura de la pluralidad de recipientes de vidrio por encima de 600 grados Celsius para lograr una coloración roja en los recipientes de vidrio para producir una pluralidad de recipientes de vidrio rojo.
4. El método establecido en la reivindicación 1, en el que la composición de vidrio base de soda-cal-sílice es una composición de vidrio ámbar, azul cobalto o verde esmeralda y se eleva la temperatura de la pluralidad de recipientes de vidrio por encima de 600 grados Celsius para alcanzar una coloración negra en los recipientes de vidrio para producir una pluralidad de recipientes de vidrio negro.
5. El método establecido en la reivindicación 1, en el que se introduce la mezcla de materiales colorantes latentes en un vidrio de sílex o un vidrio azul ártico que tiene un número rédox en el intervalo de +2 a +20 para producir una composición de vidrio de color opacificado y recipientes de vidrio de color opacificado que puede ser rojo opacificado.
6. El método establecido en la reivindicación 1, en el que se introduce la mezcla de materiales colorantes latentes en un vidrio base ámbar que tiene un número rédox en el intervalo de -20 a -40 para producir una composición de vidrio de color opacificado y recipientes de vidrio de color opacificado que puede ser negro opacificado.
7. El método establecido en la reivindicación 1, en el que se introduce la mezcla de materiales colorantes latentes en un vidrio base azul cobalto que tiene un número rédox en el intervalo de -20 a +10 para producir una composición de vidrio de color opacificado y recipientes de vidrio de color opacificado que puede ser negro opacificado.
8. El método establecido en la reivindicación 1, en el que se introduce la mezcla de materiales colorantes latentes en un vidrio base verde esmeralda que tiene un número rédox en el intervalo de +1 a -10 para producir una composición de vidrio de color opacificado y recipientes de vidrio de color opacificado que puede ser negro opacificado.
9. El método establecido en la reivindicación 1, donde el método incluye los pasos de:
  - 40 preparar una composición de vidrio de soda-cal-sílice que incluye: 60-75 % en peso de  $\text{SiO}_2$ , 7-15 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 6-12 % en peso de  $\text{CaO}$ , 0.1-3.0% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.0-2.0 % en peso de  $\text{MgO}$ , 0.0-2.0 % en peso de  $\text{K}_2\text{O}$  y 0.01-0.30 % en peso  $\text{SO}_3$ . y
  - 45 mezclar una composición de material colorante latente en la composición de vidrio de soda-cal-sílice para producir una composición de vidrio de color opacificado que incluye: 0.0875-0.35 % en peso de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), 0.06-0.5 % en peso de óxido estannoso ( $\text{SnO}$ ), 0.0125 -0.05 % en peso de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) y 0.02-0.10 % en peso de carbono (C).
10. El método establecido en la reivindicación 1, en el que la composición de vidrio de soda-cal-sílice es una composición de vidrio de sílex que tiene un número rédox en el intervalo de +2 a +20 e incluye
 

60-75 %	$\text{SiO}_3$
7-15 %	$\text{Na}_2\text{O}$
6-12 %	$\text{CaO}$

## ES 2 800 598 T3

- |    |  |             |                                  |
|----|--|-------------|----------------------------------|
|    |  | 0.1-3.0 %   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
|    |  | 0.0-2.0 %   | MgO                              |
|    |  | 0.0-2.0 %   | K <sub>2</sub> O                 |
|    |  | 0.05-0.30 % | SO <sub>3</sub>                  |
| 5  | 11. El método establecido en la reivindicación 1, en el que la composición de vidrio de soda-cal-sílice es una composición de vidrio azul ártico que tiene un número rédox en el intervalo de +2 a +20 e incluye   |             |                                  |
|    |  | 60-75 %     | SiO <sub>2</sub>                 |
|    |  | 7-15 %      | Na <sub>2</sub> O                |
|    |  | 6-12 %      | CaO                              |
| 10 |  | 0.1-3.0 %   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
|    |  | 0.0-2.0 %   | MgO                              |
|    |  | 0.0-2.0 %   | K <sub>2</sub> O                 |
|    |  | 0.01-0.10 % | SO <sub>3</sub>                  |
|    |  | 0.1-0.3 %   | FC <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . |
| 15 | 12. El método establecido en la reivindicación 1, en el que la composición de vidrio de soda-cal-sílice es una composición de vidrio ámbar que tiene un número rédox en el intervalo de -20 a -40 e incluye        |             |                                  |
|    |  | 60-75 %     | SiO <sub>2</sub>                 |
|    |  | 7-15 %      | Na <sub>2</sub> O                |
|    |  | 6-12 %      | CaO                              |
| 20 |  | 0.1-3.0 %   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
|    |  | 0.0-2.0 %   | MgO                              |
|    |  | 0.0-2.0 %   | K <sub>2</sub> O                 |
|    |  | 0.01-0.10 % | SO <sub>3</sub>                  |
|    |  | 0.2-0.6 %   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| 25 | 13. El método establecido en la reivindicación 1, en el que la composición de vidrio de soda-cal-sílice es una composición de vidrio azul cobalto que tiene un número rédox en el intervalo de -20 a +10 e incluye |             |                                  |
|    |  | 60-75 %     | SiO <sub>2</sub>                 |
|    |  | 7-15 %      | Na <sub>2</sub> O                |
|    |  | 6-12 %      | CaO                              |
| 30 |  | 0.1-3.0 %   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
|    |  | 0.0-2.0 %   | MgO                              |
|    |  | 0.0-2.0 %   | K <sub>2</sub> O                 |
|    |  | 0.01-0.25 % | SO <sub>3</sub>                  |
|    |  | 0.01-0.25 % | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| 35 |  | 0.01-0.15 % | CoO.                             |
|    | 14. El método establecido en la reivindicación 1, en el que la composición de vidrio de soda-cal-sílice es una composición de vidrio esmeralda que tiene un número rédox en el intervalo de + 1 a -10 e incluye    |             |                                  |

# ES 2 800 598 T3

5	60-75 %	SiO <sub>2</sub>
	7-15 %	Na <sub>2</sub> O
	6-12 %	CaO
	0.1-3.0 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0.0-2.0 %	MgO
	0.0-2.0 %	K <sub>2</sub> O
	0.01-0.25 %	SO <sub>3</sub>
	0.01--0.40 %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	0.1--0.6%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .



**FIG. 1**