

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
05 de marzo de 2020 (05.03.2020)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2020/046096 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

C03C 3/083 (2006.01) C03C 4/02 (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/MX2018/000076

(22) Fecha de presentación internacional:

27 de agosto de 2018 (27.08.2018)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(71) Solicitante: VIDRIO PLANO DE MÉXICO, S.A. DE C.V. [MX/MX]; Carretera a García Km. 10, Sin número, García, Nuevo León, 66000 (MX).

(72) Inventor: CID AGUILAR, José Guadalupe; Río Éufrates No. 324, Colonia Paseo de las Cumbres, Monterrey, Nuevo León, 64346 (MX).

(74) Mandatario: OLIVIER TENORIO, Miguel Ángel; Av. Ricardo Margain Zozaya No. 400, Col. Valle del Campes- tre, Garza García, Nuevo León, 66265 (MX).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: NEUTRAL GREY GLASS HAVING LOW LIGHT TRANSMISSION

(54) Título: VIDRIO GRIS NEUTRO DE BAJA TRANSMISIÓN DE LUZ

(57) Abstract: The present invention describes an obscure grey glass with a silicon-sodium-calcium composition and a colouring agent, which comprises in percentages by weight: Fe₂O₃ 1.20-3.0%, iron (II) oxide 15-40%(reduction percentage), FeO 0.25-1.0% (expressed as Fe₂O₃), Co₃O₄ 0.020-0.040%, Se 0.0015-0.010%, CuO 0.00050-0.050% and TiO₂ 0.01-1%. In addition, the use of colouring compounds such as oxides of nickel, chromium, manganese or rare earth metals is prevented. This glass exhibits low transmission of illuminating light A (T_{LA}) not greater than 20%, preferably not greater that 25%; a transmission of direct solar energy (T_{DS}) not greater than 14%; a transmission of near infrared radiation (T_{IR}) not greater than 14%; a transmission of ultraviolet radiation (T_{UV}) not greater than 8%; a transmission of total solar energy (T_{TS}) not greater than 38%; a purity not greater than 50%; and a dominant wavelength of 480-590 nm when there is a thickness of 2.85-3.85 mm.

(57) Resumen: La presente invención describe un vidrio gris oscuro con una composición silico-sódico-cálcico y un colorante que comprende porcentajes en peso de: Fe₂O₃ de 1.20 a 3.0%, un % de ferroso (% reducción) de 15 a 40%, 0.25 a 1.0% de FeO (Expresado como Fe₂O₃), Co₃O₄ de 0.020 a 0.040%, Se de 0.0015 a 0.010%, CuO de 0.00050 a 0.050% y TiO₂ de 0.01 a 1%, además se evita el uso de compuestos colorantes tales como los óxidos de níquel, cromo, manganeso o tierras raras. Este vidrio exhibe una baja transmisión de luz iliminante A (T_{LA}) no mayor a 20%, preferentemente no mayor a 25%, una transmisión de energía solar directa (T_{DS}) no mayor a 14%, una transmisión de radiación infrarroja cercana (T_{IR}) no mayor a 14%, una transmisión de radiación ultravioleta (T_{UV}) no mayor a 8%, una transmisión de energía total solar (T_{TS}) no mayor a 38%, una pureza no mayor a 50% y una longitud de onda dominante de 480-590 nm cuando se tiene un espesor de entre 2.85 y 3.85 mm.



WO 2020/046096 A1

VIDRIO GRIS NEUTRO DE BAJA TRANSMISIÓN DE LUZ

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención se relaciona a un vidrio con baja transmitancia, de color gris neutro y más específicamente a una composición de vidrio gris para producir el vidrio para uso en la industria automotriz, para la fabricación de techos panorámicos, medallones y puertas traseras, tanto laminados como templados.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

10 El vidrio coloreado es un material al cual, durante el proceso de fusión, se le incorporan óxidos metálicos. Como resultado de investigaciones anteriores, se sabe que la adición de óxidos de hierro - cobalto en combinación con selenio, confiere al vidrio tonalidades desde gris verdoso - gris neutro a gris amarillento dependiendo de la relación de estos. Incrementando las concentraciones de óxido de hierro, óxido de cobalto y selenio
15 y controlando las condiciones de óxido-reducción en la atmósfera de fusión del vidrio y/o en la mezcla (concentración de carbón y nitrato de sodio principalmente), se obtiene un vidrio con baja transmisión de luz, buen bloqueo de transmisión solar directa y la coloración gris de privacidad, que es ampliamente utilizada en techos, medallones y puertas traseras de vehículos automotores.

20 El control solar es la capacidad de modificar la cantidad de radiación solar transmitida o reflejada, en los intervalos espectrales del ultravioleta cercano (UV; 300 – 380 nm), visible (VIS; 380 – 780 nm) e infrarrojo (IR; 780 – 2500 nm). En su uso automotriz, esto se logra con la adición de varios agentes colorantes absorbentes en la mezcla inicial,

para que el vidrio tenga propiedades para absorber tanto la radiación solar infrarroja (IR) como la ultravioleta (UV), para reducir el paso de calor excesivo hacia el interior del vehículo ocasionado por la radiación proveniente del sol, así como para proteger los interiores de la degradación de la radiación UV proveniente de la misma.

5 Los vidrios descritos en casi todas las patentes que se refieren a un tipo de vidrio gris neutro están basados en tres principales colorantes: óxido de hierro, óxido de cobalto y selenio, cuya principal función es otorgar propiedades de control solar al vidrio.

Las siguientes patentes del arte previo utilizan diversos óxidos metálicos como principales colorantes para obtener un vidrio gris y proporcionan las características finales del producto. Estos componentes como óxido de níquel, óxido de manganeso, óxido de cromo u óxidos de tierras raras, son mezclados en una formulación base de un vidrio silico-sódico-cálcico.

Por ejemplo, la Patente norteamericana. No. 5,352,640 (US RE37,998 E) de Combes *et al.* menciona la obtención de vidrios grises utilizados principalmente en la industria automotriz, cuya composición de agentes colorantes va de 1.4 a 4% de óxido de hierro (Fe_2O_3) y de 0 a 0.05% de óxido de cobalto, con un excedente de óxido de cobalto alrededor del 0.02% cuando el Fe_2O_3 es menor al 2%, opcionalmente se puede tener una combinación de $\text{CoO}+\text{Se}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ con un contenido menor a 0.24% en peso. Las propiedades físicas del vidrio tales como transmisión de luz y transmisión de energía son igual o menor al 20% bajo iluminante A e igual o menor al 12% en un espesor de 3.85 mm, respectivamente.

En la Patente Norteamericana No. 5,545,596 de Alvarez Casariego, *et al.*, se menciona el uso de colorantes en concentraciones de 0.45 a 2.5% para Fe_2O_3 (hierro total),

de 0.001 a 0.02% para CoO , de 0 a 0.0025% para Se y de 0 a 0.1% para Cr_2O_3 , para vidrios grises con transmisión de luz con iluminante A de 20 a 60%, utilizado en ventanas laterales y traseras para vehículos.

La patente norteamericana No. 7,393,802 B2 de Seto, *et al*, describe el uso de Fe_2O_3 , CoO , Se y NiO como colorantes, pero además añade el uso de CeO_2 y TiO_2 en cantidades no mayores a 2.0% en peso para aumentar la absorción del ultravioleta.

Para los vidrios obtenidos en la Patente Norteamericana No. 7,622,410 asignada a Longobardo *et al*, se utiliza el óxido de níquel en concentraciones de 500 a 1000 ppm, óxido de erbio de 0.1 a 0.8% y óxido de cromo en contenidos de 1 a 20 ppm, además de un contenido total de óxido de hierro de 0.15 a 0.45%, selenio menor o igual a 3 ppm y óxido de cobalto de 120 a 240 ppm. La mezcla de estos óxidos es utilizada para el ajuste general de la coloración gris del vidrio. La transmisión de luz del vidrio de esta patente es de 8 a 25%, con una longitud de onda dominante de 435 a 570 nm, utilizando una relación óxido de cobalto/óxido de níquel de 0.22 a 0.30 y valores de redox de $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 0.20 a 0.40.

La desventaja principal de estos vidrios es el elevado costo que representa utilizar óxidos de tierras raras en su composición.

En la patente norteamericana No. 8,017,538 B2 de Teyssedre, *et al*, los vidrios presentados son conocidos por utilizar óxido de níquel en concentraciones de 400 a 700 ppm o de 1500 a 1900 ppm, óxido de hierro 0.7 a 0.95% con un valor de redox de 0.40 o menos, además de óxido de cobalto de 200 a 300 ppm, para obtener un ajuste en el color gris y obtener las propiedades físicas siguientes: transmisión de luz bajo iluminante A (T_{LA}) de 50% o menos y un promedio en la transmisión de energía (T_E) menor a 45%, para un vidrio de espesor de 3.85mm.

El uso de óxido de níquel, usado como colorante en algunas de las patentes anteriores, presenta la desventaja de que pueden formarse inclusiones de sulfuro de níquel (defecto que no es fácilmente detectable) que pueden llegar a provocar que las láminas de vidrio se rompan debido a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica de este material con el resto de la matriz vítrea.

Los vidrios descritos en la Patente norteamericana No. 8,551,899 de Kim, *et al.*, poseen una coloración oscura gris-verde neutro, dado por los colorantes utilizados como lo son el Fe_2O_3 en 1.4 a 2.5%, CoO de 0.02 a 0.04%, Se de 0.0001 a 0.004%, MnO de 0.005 a 0.5 y CeO de 0.05 a 1% con una transmisión de luz iluminante A menor a 15%. Estos vidrios son utilizados como vidrios de privacidad o techos panorámicos en automóviles, así como utilizados en construcción.

La patente norteamericana No. 7,754,632 Delmotte, *et al.*, emplea concentraciones de MnO hasta 600 ppm y TiO_2 menores a 0.1% en adición de otros óxidos como lo son Fe_2O_3 1.1 a 1.5% (hierro total), Co 150 a 200 ppm, Cr_2O_3 25 a 100 ppm y Se 10 a 50 ppm, para conseguir características ópticas de transmisión de luz iluminante A menores a 20% para espesores de 4 mm.

La Patente norteamericana No. 8,785,338 de Tsuzuki, *et al.* se refiere a una composición de un vidrio sílico-sódico-cálcico con contenidos de 0.70 a 1.70% en masa de Fe_2O_3 (hierro total), 0.15 a 0.45% en masa de FeO (óxido ferroso), 0-0.8% en masa de TiO_2 , 100 a 350 ppm de CoO , 0 a 60 ppm de Se , 100 a 700 ppm de Cr_2O_3 y 3 a 150 ppm de MnO , que tiene una relación ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) de ion ferroso a ion férrico de 0.20 a 0.80. Esta patente reivindica que este vidrio tiene un rendimiento superior de absorción de radiación ultravioleta y de absorción de radiación infrarroja (rendimiento de aislamiento térmico),

además de una transparencia adecuada, logrados gracias al uso de TiO_2 preferiblemente en rangos de 0 a 0.5%.

La patente norteamericana No. 9,120,695 Lee, *et al.*, presenta la composición del vidrio siguiente: 1.4 a 2% de Fe_2O_3 con un contenido de FeO de 10 a 30% (con respecto al
5 hierro total), 0.02 a 0.035% de CoO, 0.0015 a 0.004% de Se y 0.005 a 0.5% MnO. Se reportan características ópticas de transmisión de luz iluminante A de menor a 15% y transmisión de rayos ultravioleta de 2% o menos.

Los vidrios verdes oscuros de la patente norteamericana No. 9,617,182 de Cho, *et al.* (Abril 11, 2017), utilizan como colorante 1.2 a 2% de Fe_2O_3 total, 0.0220 a 0.04% de
10 CoO, 0.002 a 0.0035% de Se y 0.01 a 0.04% de Cr_2O_3 , en el que la relación en peso de $(\text{CoO}+\text{Cr}_2\text{O}_3)$ a Se ($= [\text{CoO}+\text{Cr}_2\text{O}_3]/\text{Se}$) es de 13 a 25 y la relación en peso de CoO a Cr_2O_3 ($= \text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) es de 0.9 a 1.8. El vidrio muestra una transmitancia de luz visible (T_{LA}) de 15% o menos, una transmitancia de energía solar directa (T_{DS}) de 16% o menos y una transmitancia de radiación ultravioleta (T_{UV}) de 3% o menos, medida para un espesor de
15 referencia de 4 mm.

La patente norteamericana No. 7,902,097 B2 de Cid-Aguilar *et al.*, utiliza concentraciones de: 0 a 30 ppm de Co_3O_4 , 1 a 20 ppm de Se, 20 a 200 ppm de CuO y 0.30 a 0.70% de Fe_2O_3 para obtener un vidrio gris neutro, con características ópticas de transmisión de luz con iluminante A mayor a 65%, transmisión de energía solar total de
20 igual o menor a 60%, transmisión de radiación ultravioleta menor a 46% y una longitud de onda dominante de 490 a 600 nm. Esta patente añade componentes como carbón de 0.01 a 0.07% o nitrato de sodio de 0.2 a 1.2% para la modificación del estado de óxido-reducción del hierro y óxido de cobre, ya que, en combinación de los demás colorantes, es utilizado

como una alternativa para la obtención de la tonalidad gris, sustituyendo parcialmente la adición de óxido de titanio y óxido de cobalto.

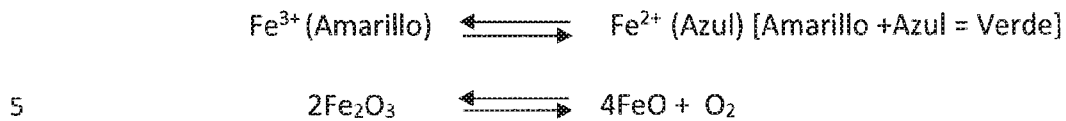
Como se puede leer de lo anterior, el hierro está presente en el vidrio (sílico-sódico-cálcico) en dos compuestos que dependen del estado de oxidación del hierro: si el hierro se encuentra como Fe^{2+} , el compuesto formado es óxido ferroso (FeO). Si el hierro se encuentra como Fe^{3+} , se encontraría el óxido férrico (Fe_2O_3). Cada ion confiere diferentes propiedades; el ion ferroso tiene una amplia y fuerte banda de absorción centrada en 1050 nm, lo que se traduce en una disminución de la radiación infrarroja. Además, esta banda se extiende hacia la región del visible disminuyendo la transmisión de luz e impartiendo una coloración azulada en el vidrio. Por otro lado, el ion férrico presenta una fuerte banda de absorción localizada en la región ultravioleta lo que evidentemente impide su transmisión a través del vidrio y, además, presenta otras dos bandas débiles en la región visible localizadas entre 420 y 440 nm, que provocan una ligera disminución de transmisión de luz y una coloración amarillenta en el vidrio.

Generalmente, el hierro en el vidrio y su cantidad de óxido ferroso son expresados en la forma de Fe_2O_3 . Siendo común en la industria expresar la cantidad de óxido ferroso o férrico como el porcentaje del hierro total. El equilibrio entre el óxido ferroso y férrico tiene un efecto directo en las características del color y transmitancia del vidrio, representado como:

$$\% \text{Redox (\%Ferroso)} = \frac{\text{FeO (expresado como } \text{Fe}_2\text{O}_3) \times 100}{\text{Total } \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Lo anterior significa que cuanto mayor sea la cantidad de ion férrico (Fe^{3+}) presente en el vidrio, mayor será la absorción de la radiación ultravioleta y la transmisión de luz aumentará; así como la tonalidad amarillenta; pero, si el contenido del ion ferroso (Fe^{2+})

aumenta como resultado de la reducción química de Fe_2O_3 , la absorción de la radiación infrarroja aumentará, pero la absorción de la radiación ultravioleta disminuirá y al igual que la transmisión de luz.



La variación de la concentración de FeO con relación a Fe_2O_3 , da lugar a un cambio de color en el vidrio. El desplazamiento de la tonalidad puede modificarse desde el amarillo pasando por el verde, azul hasta alcanzar el ámbar. El color cambia de la siguiente manera (según resultados experimentales):

10 Amarillo—Bajo ferroso (12%) — Alta transmisión de luz (Alto ion férrico)

Amarillo-Verdoso (16%)

Verde-Amarillento (20%)

Verde (25% valor típico vidrio verde)

Verde Azuloso (29%)

15 Azul Verdoso (35%)

Azul (50%)

Verde Olivo (60%)

Champagne (65%)

Ámbar — Alto ferroso (75%) — Baja transmisión de luz (bajo ion férrico)

20 Para controlar el equilibrio entre el óxido ferroso y el óxido férrico necesario para lograr un vidrio de control solar, se requiere establecer las condiciones en mezcla y atmósfera de fusión; para el primer caso, se ajusta la concentración de agentes reductores tales como carbón y agentes oxidantes, como sulfato de sodio y nitrato de sodio. Por lo

que se refiere a condiciones de fusión, es necesario ajustar la atmósfera con mayor o menor contenido de oxígeno en función del desempeño térmico y tonalidad del vidrio deseado.

Adicionalmente, es bien conocido que el óxido de titanio también actúa como colorante y cuando es utilizado en combinación del Fe_2O_3 , es posible obtener una reducción adicional de la transmisión de radiación ultravioleta hasta un punto donde se logra la transmisión de visibilidad deseada.

K. M. Fyles en el artículo *Modern Automotive Glasses*, *Glass Technology*, vol 37, February, 1996, pp. 2-6, considera que el hierro es el colorante más importante en los vidrios automotrices ya que es un componente disponible a bajo precio que absorbe la indeseable radiación ultravioleta (ion férrico) y, además, en gran cantidad la radiación infrarroja (ion ferroso).

Gordon F. Brester *et al*, en el artículo "The color of iron-containing glasses of varying composition", *Journal of the Society of Glass Technology*, New York, USA, April, 1950, pp. 332-406, menciona los cambios de color causados al variar sistemáticamente la composición del silicato que contiene hierro y los vidrios sin sílice evaluados en términos de color visual, transmisión espectral y cromaticidad.

Otros artículos también describen la importancia del equilibrio entre los óxidos ferrosos y férricos en vidrios como el escrito por N. E. Densem; *The equilibrium between ferrous and ferric oxides in glasses*; *Journal of the Society of Glass Technology*, Glasgow, England, May 1937, pp. 374-389; J. C. Hostetter y H. S. Roberts, "Note on the dissociation of Ferric Oxide dissolved in glass and its relation to the color of iron-bearing glasses"; *Journal of the American Ceramic Society*, USA, September, 1921, pp. 927-938.

Muchos libros y artículos científicos han sido publicados sobre la composición de vidrio coloreado con características de absorción de radiación infrarroja y ultravioleta.

C.R. Bamford, en el libro *Colour Generation and Control in Glass, Glass Science and Technology* (Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam, 1977) describe el principio de los métodos y aplicaciones acerca del coloreado del vidrio. En este libro el autor considera que tres elementos rigen el color de la luz transmitida por un vidrio, siendo el color de la luz incidente, la interacción del vidrio con esa luz y la interacción de la luz transmitida con el ojo del observador. Los procedimientos requieren los datos de transmisión espectral del vidrio con el espesor del vidrio y el ángulo de visión correspondientes.

Con respecto al óxido de titanio (TiO_2) en vidrios sílico-sódico-cálcicos, la forma más estable del titanio en los vidrios es la tetravalente (Ti^{4+}). La forma trivalente podría conferir coloración, sin embargo, este efecto no se observa en el vidrio sílico-sódico-cálcico. En el documento "Efectos de dióxido de titanio en el vidrio" escrito por Beals MD, *La industria del vidrio*, Septiembre, 1963, pp 495-531, describe el interés que ha estado mostrado el dióxido de titanio como componente de vidrio. Los efectos producidos por el uso de dióxido de titanio incluyen comentarios de que el TiO_2 aumenta en gran medida el índice de refracción, aumenta la absorción de la luz en la región ultravioleta, y que se reduce la viscosidad y la tensión superficial. A partir de los datos sobre el uso de dióxido de titanio en esmaltes, se observó que el TiO_2 aumenta la durabilidad química y actúa como un fundente. En general, los vidrios claros que contienen dióxido de titanio se pueden encontrar en todos los sistemas de formación de vidrio comunes (boratos, silicatos y fosfatos). Las distintas regiones de formación de vidrio para sistemas que contienen dióxido de titanio no se agrupan en un mismo lugar, ya que la organización de la discusión

se basa más en las propiedades de un uso de vidrios que contienen dióxido de titanio más que su propia constitución.

Por otra parte, la adición de selenio al vidrio sílico-sódico-cálcico puede producir una coloración rosa debida a la presencia de selenio atómico. El selenio es uno de los
5 decolorantes físicos más utilizado para vidrios con trazas de hierro provenientes como impureza indeseable en las materias primas, debido a que su coloración neutraliza los iones ferroso y férrico presentes en el vidrio.

La combinación de óxido de hierro y selenio en el vidrio sílico-sódico-cálcico confiere una coloración café-rojiza y un decremento de transmisión de luz, debido a una
10 banda de absorción localizada en la región visible entre 490 y 500nm (banda similar al selenio atómico). Esta banda se extiende hacia la región ultravioleta, provocando también, decremento de este tipo de transmisión en el vidrio.

La intensidad de la coloración y las propiedades finales del vidrio son función de la concentración de óxido de hierro y selenio en el vidrio.

15 Es bien conocido que el cobre ha jugado un aspecto importante en la producción de vidrio, cerámicos y pigmentos coloreados. Ha sido reconocida, por ejemplo, la coloración de la cerámica persa por su tonalidad conferida por el cobre. De especial interés para los artistas de la cerámica, son el azul turquesa y en especial el azul oscuro Egipcio y Persa (Waldemar A.Weil; Colored Glasses, Society of Glass Technology, Great Britain,
20 P.154-167, 1976).

El Cobre ha sido usado en las composiciones de vidrio, no sólo en aquellas del tipo sílico-sódico-cálcico, sino en algunas otras, tales como aquellas que contienen por ejemplo

borosilicato. Por lo tanto, el color desarrollado depende de la base del vidrio, de su concentración y de su estado de oxidación.

Para el caso de un vidrio base sódico-sílico-calcico, el cobre en forma de óxido imparte una coloración azul de un tono verdoso, específicamente turquesa, sin embargo, en el vidrio, el cobre puede estar en su estado monovalente, el cual no imparte color. Así, la coloración azul verdosa depende no sólo de la cantidad de cobre presente, sino del equilibrio iónico entre los estados cuproso y cúprico. La máxima absorción del óxido de cobre se encuentra en una banda centrada a 780 nm y un pico máximo débil secundario está presente a los 450 nm, el cual desaparece a altos contenidos de soda (alrededor de 40 % peso) (C. R. Bamford Colour Generation and Control in Glass, Glass Science and Technology, Elsevier Scientific Publishing Company, P.48-50, Amsterdam, 1977).

La incorporación de óxido de cobre (CuO), en combinación con el óxido de hierro, óxido de cobalto, selenio y óxido de titanio es como una alternativa para la obtención de una tonalidad gris de baja transmisión de luz para uso en la industria automotriz o de la construcción, donde se requiere un vidrio de baja transmisión de luz iluminante A (T_{LA}) no mayor a 15%, una transmisión de energía solar directa (T_{DS}) no mayor a 14%, una transmisión de radiación infrarroja cercana (T_{IR}) no mayor a 14%, una transmisión de radiación ultravioleta (T_{UV}) no mayor a 8%, una transmisión de energía total solar (T_{TS}) no mayor a 38%, una pureza no mayor a 50% y una longitud de onda dominante de 480-590 nm cuando se tiene un espesor nominal de 3.85 mm.

Se ha comprobado que en la producción industrial es factible la adición de CuO en concentraciones menores a 120 ppm para un espesor de 4 mm y de menos de 100 ppm para espesores de 6 mm.

El vidrio también puede ser fabricado en espesores menores como es el caso de vidrio empleado en la fabricación de sistemas laminados. Si están presentes concentraciones mayores de CuO, durante el proceso de formación dentro de la cámara de flotado, podría ocurrir un proceso de reducción atribuible a la atmósfera del proceso, presentándose una coloración rojiza en la superficie del vidrio, misma que es observada a reflexión. Este efecto está relacionado con el tiempo de residencia y la velocidad de avance del listón de vidrio, lo que significa que, en menores velocidades, será necesario reducir el contenido de CuO en vidrio o ajustar las condiciones reductoras en la cámara de flotado.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

Un objetivo principal de la presente invención es un vidrio gris de baja transmisión de luz iluminante A (T_{LA}) no mayor a 15%, una transmisión de energía solar directa (T_{DS}) no mayor a 14%, una transmisión de radiación infrarroja cercana (T_{IR}) no mayor a 14%, una transmisión de radiación ultravioleta (T_{UV}) no mayor a 8%, una transmisión de energía total solar (T_{TS}) no mayor a 38%, una pureza no mayor a 50% y una longitud de onda dominante de 480-590 nm cuando se tiene un espesor nominal de 3.85 mm, fabricado por el proceso flotado.

Otro objetivo de la presente invención es el uso de óxido de cobre como sustitución parcial del óxido de cobalto (Co_3O_4). Está demostrada la factibilidad de su adición en vidrio plano fabricado por el proceso flotado hasta niveles cercanos a las 120 ppm sin efecto de reducción por las condiciones de la cámara de estaño. Así mismo, se incorpora TiO_2 como elemento adicional al óxido de hierro para aportar una reducción suplementaria de la transmisión de radiación ultravioleta.

Un objetivo adicional de la presente invención también es obtener una composición de vidrio gris de baja transmisión de luz, que incluyen elementos adicionales como carbón o nitrato de sodio para modificar el estado de oxido-reducción del óxido de hierro.

5 El vidrio de esta invención evita el uso de compuestos colorantes tales como los óxidos de níquel, cromo, manganeso o tierras raras, principalmente oxido de erbio (Er_2O_3).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona a una composición de un vidrio gris que, aun cuando se mencione como aplicación principal su uso en el ramo automotriz, no se limita
10 su empleo en otros campos como la industria de la construcción u otras aplicaciones como, por ejemplo, puede ser usado como sustrato para ser recubierto por una o multicapas delgadas aplicadas vía proceso erosión catódica al vacío (MSVD), depósito químico de vapor (CVD) u otras técnicas.

La composición típica de un vidrio sílico-sódico-cálcico formado por el proceso de
15 vidrio flotado para la industria automotriz, se caracteriza por la siguiente formulación basado en el porcentaje en peso con respecto al total del peso del vidrio:

Componentes	% Peso:
SiO_2	68 a 75
Al_2O_3	0 a 5
20 CaO	5 a 15
MgO	0 a 10
Na_2O	10 a 18
K_2O	0 a 5

SO₃ 0.05 a 0.3

La composición del vidrio de esta invención se basa en un vidrio sílico-sódico-cálcico al cual los siguientes colorantes fueron añadidos, para obtener un color gris:

Componentes	% Peso:
5 Fe ₂ O ₃	1.20 a 3.0
FeO	0.25 a 1.0
%Ferroso (%Reducción) 15 a 40%	
Co ₃ O ₄	0.020 a 0.040
Se	0.0015 a 0.010
10 CuO	0.00050 a 0.050
TiO ₂	0.01 a 1.0
Agentes adicionados en mezcla para ajustar oxido-reducción	
NaNO ₃	0.01 a 1.0%
Carbón	0 a 0.07%

15

El objetivo principal de añadir nitrato de sodio (NaNO₃) y carbón a la composición es modificar el estado de oxidación del hierro para alcanzar el nivel óptimo de transmisión de calor directo (T_{DS}).

20 Este vidrio gris tiene una transmisión de luz iluminante A (T_{LA}) no mayor a 15%, una transmisión de energía solar directa (T_{DS}) no mayor a 14%, una transmisión de radiación infrarroja cercana (T_{IR}) no mayor a 14%, una transmisión de radiación ultravioleta (T_{UV}) no mayor a 8%, una transmisión energía total solar (T_{TS}) no mayor a 38%, una pureza no mayor a 50% y una longitud de onda dominante de 480-590 nm cuando se tiene un espesor por

ejemplo de entre 1.4 a 6mm, de 1.6 a 5mm, y más preferentemente de 3.85mm. El vidrio de esta invención evita el uso de compuestos colorantes tales como los óxidos de níquel, cromo, manganeso o tierras raras, principalmente óxido de erbio (Er_2O_3).

Los siguientes ejemplos muestran las propiedades físicas, de transmisión de luz
 5 iluminante A (T_{LA}), transmisión de energía solar directa (T_{DS}), transmisión de radiación infrarroja cercana (T_{IR}), transmisión de radiación ultravioleta (T_{UV}), transmisión de energía total solar (T_{TS}). La transmisión de color (L^* , a^* y b^*), pureza del color y una longitud de onda dominante (λ), para un vidrio de 3.85 y 2.85 mm de espesor.

Tabla 1 y 2

10 En las tablas 1 y 2 (ejemplos 1 a 14) se muestran los resultados experimentales de la composición de la presente invención con la combinación del óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de cobalto (Co_3O_4), selenio (Se), óxido de cobre y óxido de titanio (TiO_2). Además, contienen 0.66% de nitrato de sodio (NaNO_3) como un agente oxidante en la mezcla, sin adición de carbón.

15

TABLA 1

	Ejemplos						
	1	2	3	4	5	6	7
	Colorantes en porcentaje en peso						
Fe_2O_3	1.85	1.85	1.85	1.85	2.30	2.30	2.30
Co_3O_4	0.0295	0.0295	0.0295	0.0295	0.0330	0.0330	0.0330
CuO	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075
Se	0.0026	0.0033	0.0023	0.0027	0.0045	0.0035	0.0042
TiO_2	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056
% Ferroso (% Reducción)	17.9	15.3	17.8	17.8	20.6	15.7	15.4
FeO	0.332	0.282	0.330	0.330	0.475	0.361	0.355
%Nitrato de Sodio (NaNO_3) en mezcla	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
%Carbón (Coque) en mezcla	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

	Propiedades solares 3.85 mm (%)							
5	Transmisión de radiación ultravioleta (T _{UV})	4.9	4.3	5.3	4.8	1.5	2.1	1.5
	Transmisión de luz iluminante A (T _{LA})	16.8	15.1	18.8	16.1	8.0	12.2	10.2
	Transmisión de energía solar directa (T _{DS})	15.1	16.2	16.2	14.8	6.9	11.5	10.6
	Transmisión de radiación infrarroja cercana (T _{IR})	12.8	16.6	13.0	12.8	6.3	11.1	11.4
	Transmisión energía total solar (T _{TS})	37.0	37.8	37.8	36.8	31.0	34.4	33.7
	Color Transmitido Iluminante D65 Obs. 10° (ASTM E308) 3.85 mm							
	L*	48.8	45.7	51.7	48.0	33.7	41.7	37.9
	a*	-5.5	-1.9	-7.1	-5.4	-2.6	-4.8	-2.9
	b*	-2.9	1.9	-4.4	-3.0	6.0	2.7	6.0
	Longitud de onda dominante (nm)	483.3	552.2	482.4	483.1	578.2	530.2	576.4
10	%Pureza	8.2	2.8	11.0	8.4	12.9	3.6	11.9
	Propiedades solares 2.85 mm (%)							
	Transmisión de radiación ultravioleta (T _{UV})	8.8	8.0	9.3	8.7	3.6	4.7	3.6
	Transmisión de luz iluminante A (T _{LA})	25.9	24.0	28.2	25.2	15.0	20.5	17.9
	Transmisión de energía solar directa (T _{DS})	23.6	24.9	24.8	23.2	12.9	19.2	18.0
15	Transmisión de radiación infrarroja cercana (T _{IR})	20.6	25.3	20.8	20.7	11.7	18.5	18.8
	Transmisión energía total solar (T _{TS})	43.2	44.2	44.1	42.9	35.4	40.0	39.1
	Color Transmitido Iluminante D65 Obs. 10° (ASTM E308) 2.85 mm							
	L*	58.7	56.0	61.1	58.0	45.4	52.6	49.2
	a*	-4.8	-1.6	-6.1	-4.7	-2.4	-4.3	-2.6
	b*	-2.5	1.6	-3.8	-2.6	5.4	2.3	5.3
	Longitud de Onda Dominante (nm)	483.3	551.6	482.5	483.1	578.4	529.6	576.6
20	% Pureza	6.2	2.0	8.3	6.3	9.5	2.7	8.8

TABLA 2

	Ejemplos						
	8	9	10	11	12	13	14
Colorantes en porcentaje en peso							
Fe ₂ O ₃	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30
Co ₃ O ₄	0.0330	0.0330	0.0330	0.0365	0.0365	0.0365	0.0365
CuO	0.0075	0.0075	0.0075	0.0150	0.0150	0.0150	0.0150
Se	0.0042	0.0032	0.0025	0.0086	0.0083	0.0071	0.0049
TiO ₂	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056	0.056
%Ferroso (% Reducción)	16.0	16.7	23.3	16.5	17.3	18.3	23.1
FeO	0.368	0.384	0.537	0.381	0.397	0.420	0.531
%Nitrato de Sodio (NaNO ₃) en mezcla	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
%Carbón (Coque) en mezcla	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Propiedades solares 3.85 mm (%)							
Transmisión de radiación ultravioleta (T _{UV})	1.5	2.4	3.1	0.1	0.1	0.3	0.8
Transmisión de luz iluminante A (T _{LA})	10.1	12.5	12.1	3.1	3.2	4.3	5.9
Transmisión de energía solar directa (T _{DS})	10.2	11.1	8.3	6.5	6.1	6.1	5.1
Transmisión de radiación infrarroja cercana (T _{IR})	10.7	9.9	4.7	9.7	8.8	7.8	4.5
Transmisión energía total solar (T _{TS})	33.5	34.1	32.0	30.7	30.4	30.5	29.7
Color Transmitido Iluminante D65 Obs.10° (ASTM E308) 3.85 mm							
L*	37.8	42.6	43.0	18.5	19.0	23.1	29.1
a*	-2.9	-6.2	-9.6	5.8	5.0	3.4	-3.5
b*	6.0	0.2	-6.4	19.5	18.5	15.5	6.0
Longitud de onda dominante (nm)	576.7	492.2	481.9	590.3	590.0	589.2	572.9
%Pureza	12.0	5.1	17.6	55.7	52.6	40.6	14.6
Propiedades solares 2.85 mm (%)							
Transmisión de radiación ultravioleta (T _{UV})	3.7	5.1	6.3	0.3	0.4	1.1	2.3
Transmisión de luz iluminante A (T _{LA})	17.8	20.8	20.2	7.4	7.5	9.4	12.0
Transmisión de energía solar directa (T _{DS})	17.5	18.6	14.6	11.8	11.3	11.6	10.3

Transmisión de radiación infrarroja cercana (T_{IR})	17.9	16.8	9.2	16.5	15.3	13.9	9.0
Transmisión energía total solar (T_{TS})	38.8	39.5	36.6	34.6	34.2	34.5	33.5
	Color Transmitido Iluminante D65 Obs. 10° (ASTM E308) 2.85 mm						
L*	49.1	53.3	53.6	30.6	31.1	35.2	41.1
a*	-2.6	-5.5	-8.7	5.4	4.7	3.1	-3.3
b*	5.4	0.1	-5.7	20.3	19.1	15.4	5.7
Longitud de Onda Dominante (nm)	577.0	432.6	482.1	589.8	589.5	588.9	573.3
%Pureza	8.9	7.7	13.5	44.3	41.5	31.2	10.8

Tabla 3

En la tabla 3 (ejemplos 15 al 18) se muestran los resultados experimentales de la composición de la presente invención con la combinación del óxido de hierro (Fe_2O_3), óxido de cobalto (Co_3O_4), selenio (Se), óxido de cobre y óxido de titanio (TiO_2). Además, se incorpora 0.16% nitrato de sodio ($NaNO_3$) y 0.04% de carbón (tipo coque) en la mezcla.

	Ejemplos			
	15	16	17	18
	Colorantes en porcentaje en peso			
Fe_2O_3	1.90	1.90	1.90	1.90
Co_3O_4	0.0310	0.0310	0.0310	0.0310
CuO	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075
Se	0.0025	0.0037	0.0061	0.0079
TiO_2	0.044	0.044	0.044	0.044
%Ferroso (%Reducción)	33.1	33.9	35.9	38.5
FeO	0.628	0.644	0.682	0.731
%Nitrato de Sodio ($NaNO_3$) en mezcla	0.16	0.16	0.16	0.16
%Carbón (Coque) en mezcla	0.04	0.04	0.04	0.04
	Propiedades solares 3.85 mm (%)			

5	Transmisión de radiación ultravioleta (T _{UV})	4.2	1.8	0.3	0.1
	Transmisión de luz iluminante A (T _{LA})	10.9	7.3	3.7	2.2
	Transmisión de energía solar directa (T _{DS})	7.1	4.9	2.8	2.0
	Transmisión de radiación infrarroja cercana (T _{IR})	3.2	3.0	2.5	2.1
	Transmisión energía total solar (T _{TS})	31.1	29.5	28.0	27.4
Color Transmitido Iluminante D65 Obs. 10° (ASTM E308) 3.85 mm					
	L*	41.3	33.3	22.1	15.6
	a*	-8.8	-7.0	-2.5	0.0
	b*	-8.9	-1.3	9.5	13.2
	Longitud de onda dominante (nm)	479.9	487.5	582.0	586.6
	%Pureza	21.4	9.3	26.3	42.4
Propiedades solares 2.85 mm (%)					
10	Transmisión de radiación ultravioleta (T _{UV})	8.0	4.3	1.1	0.5
	Transmisión de luz iluminante A (T _{LA})	18.8	13.9	8.5	5.8
	Transmisión de energía solar directa (T _{DS})	12.8	9.8	6.5	4.9
	Transmisión de radiación infrarroja cercana (T _{IR})	6.7	6.3	5.6	4.8
	Transmisión energía total solar (T _{TS})	35.3	33.1	30.7	29.5
Color Transmitido Iluminante D65 Obs.10° (ASTM E308) 2.85 mm					
15	L*	52.1	45.0	34.4	27.8
	a*	-8.2	-6.6	-2.5	-0.1
	b*	-8.0	-1.3	9.4	13.9
	Longitud de Onda Dominante (nm)	480.2	487.3	582.1	586.4
	%Pureza	16.4	7.2	19.6	32.6

Tabla 4 y 5

20

En las tablas 4 y 5 (Ejemplos 19 al 31) se muestran los resultados experimentales de la composición de la presente invención con la combinación del óxido de hierro (Fe₂O₃), óxido de cobalto (Co₃O₄), selenio (Se), óxido de cobre y óxido de titanio (TiO₂). Así mismo, contienen 0.16% nitrato de sodio (NaNO₃) y 0.02% de carbón en la mezcla.

TABLA 5

	Ejemplos					
	19	20	21	22	23	24
	Colorantes en porcentaje en peso					
Fe ₂ O ₃	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90
Co ₃ O ₄	0.0290	0.0290	0.0290	0.0290	0.0290	0.0290
CuO	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
Se	0.0060	0.0046	0.0037	0.0047	0.0067	0.0037
TiO ₂	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044
%Ferroso (%Reducción)	23.6	24.6	25.4	26.0	21.8	24.6
FeO	0.448	0.467	0.482	0.495	0.414	0.468
%Nitrato de Sodio (NaNO ₃) en mezcla	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
%Carbón (Coque) en mezcla	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	Propiedades solares 3.85 mm (%)					
Transmisión de radiación ultravioleta (T _{UV})	0.9	1.5	2.3	1.3	0.7	2.4
Transmisión de luz iluminante A (T _{IA})	6.3	8.3	10.1	8.4	6.2	10.1
Transmisión de energía solar directa (T _{DS})	6.6	7.2	7.9	6.7	7.2	8.1
Transmisión de radiación infrarroja cercana (T _{IR})	7.1	6.5	6.1	5.8	8.7	6.4
Transmisión energía total solar (T _{TS})	30.8	31.3	31.8	30.9	31.3	31.9
	Color Transmitido Iluminante D65 Obs. 10° (ASTM E308) 3.85 mm					
L*	28.9	34.1	38.2	34.4	28.2	38.2
a*	2.6	-1.6	-4.2	-2.1	4.5	-4.3
b*	13.4	7.4	2.6	8.4	17.5	2.0
Longitud de onda dominante (nm)	588.8	583.1	535.2	582.5	589.6	523.8
%Pureza	31.0	15.5	3.8	17.5	40.6	3.1
	Propiedades solares 2.85 mm (%)					
Transmisión de radiación ultravioleta (T _{UV})	2.3	3.5	5.1	3.2	2.0	5.4
Transmisión de luz iluminante A (T _{IA})	12.6	15.5	17.9	15.6	12.5	17.8
Transmisión de energía solar directa (T _{DS})	12.4	13.4	14.4	12.7	13.3	14.7
Transmisión de radiación infrarroja cercana (T _{IR})	13.0	12.1	11.4	10.9	15.1	12.0
Transmisión energía total solar (T _{TS})	35.1	35.8	36.5	35.2	35.7	36.7

Color Transmitido iluminante D65 Obs. 10° (ASTM E308) 2.85 mm						
L*	40.9	45.8	49.5	46.0	40.2	49.5
a*	2.4	-1.5	-3.8	-1.9	4.1	-3.9
b*	12.7	6.7	2.2	7.7	16.8	1.8
Longitud de Onda Dominante (nm)	588.7	583.2	533.7	582.6	589.4	523.0
%Pureza	23.4	11.4	2.7	13.0	31.1	2.3

5

TABLA 5

10

15

20

Ejemplos	25	26	27	28	29	30	31
Colorantes en porcentaje en peso							
Fe ₂ O ₃	1.85	1.85	1.85	1.85	2.00	2.00	2.00
Co ₃ O ₄	0.0305	0.0305	0.0305	0.0305	0.0320	0.0320	0.0320
CuO	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050	0.0030	0.0030	0.0030
Se	0.0040	0.0040	0.0040	0.0047	0.0030	0.0031	0.0035
TiO ₂	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044
%Ferroso (%Reducción)	24.3	24.0	22.5	23.9	20.4	22.0	19.8
FeO	0.450	0.443	0.416	0.441	0.408	0.439	0.397
%Nitrato de Sodio (NaNO ₃) en mezcla	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
%Carbón (Coque) en mezcla	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Propiedades solares 3.85 mm (%)							
Transmisión de radiación ultravioleta (T _{UV})	2.6	3.8	3.3	2.2	4.6	4.9	4.5
Transmisión de luz iluminante A (T _{IA})	10.4	10.7	10.5	9.0	12.8	12.3	12.5
Transmisión de energía solar directa (T _{DS})	8.6	9.0	9.5	8.1	11.0	10.1	11.0
Transmisión de radiación infrarroja cercana (T _{IR})	7.2	7.3	8.3	7.5	8.6	7.4	9.1
Transmisión energía total solar (T _{TS})	32.3	32.6	32.9	31.9	34.0	33.4	34.0
Color Transmitido iluminante D65 10° Obs (ASTM E308) 3.85 mm							
L*	38.5	38.8	38.6	35.3	43.2	42.4	42.1
a*	-2.6	-1.1	-1.2	0.0	-4.3	-3.9	-2.1

	b*	3.6	2.8	2.9	7.6	-3.7	-3.5	0.7
	Longitud de onda dominante (nm)	566.5	579.4	579.2	586.5	480.9	480.7	506.3
	%Pureza	7.0	5.5	5.7	15.4	9.3	8.7	1.1
	Propiedades solares 2.85 mm (%)							
5	Transmisión de radiación ultravioleta (T _{uv})	5.6	7.6	6.9	4.9	8.7	9.2	8.5
	Transmisión de luz iluminante A (T _{LA})	18.3	18.6	18.4	16.4	21.2	20.6	21.0
	Transmisión de energía solar directa (T _{DS})	15.4	15.9	16.6	14.7	18.5	17.4	18.5
	Transmisión de radiación infrarroja cercana (T _{IR})	13.1	13.2	14.7	13.5	15.0	13.4	15.8
	Transmisión energía total solar (T _{TS})	37.2	37.6	38.1	36.7	39.5	38.7	39.5
10	Color Transmitido Iluminant D65 Obs. 10° (ASTM E308) 2.85 mm							
	L*	49.8	50.0	49.8	46.9	53.9	53.2	53.0
	a*	-2.3	-1.0	-1.0	0.0	-3.9	-3.5	-1.8
	b*	3.2	2.4	2.5	6.8	-3.3	-3.1	0.5
	Longitud de Onda Dominante (nm)	566.7	579.8	579.4	586.6	480.9	480.8	503.9
	%Pureza	5.1	3.9	4.1	11.4	7.1	6.6	0.9

15

Tabla 6

En la tabla 6 (Ejemplos 32 a 34) se muestran los resultados experimentales de la composición de la presente invención con la combinación del óxido de hierro (Fe₂O₃), óxido de cobalto (Co₃O₄), selenio (Se), óxido de cobre y óxido de titanio (TiO₂). Además, contienen 0.16% nitrato de sodio (NaNO₃) y 0.030% de carbón.

20

TABLA 6

		Ejemplos		
		32	33	34
Colorantes en porcentaje en peso				
5	Fe ₂ O ₃	2.00	2.00	2.00
	Co ₃ O ₄	0.0320	0.0320	0.0320
	CuO	0.0020	0.0020	0.0020
	Se	0.0032	0.0027	0.0030
	TiO ₂	0.220	0.220	0.220
10	%Ferroso (% Reducción)	24.6	25.7	22.9
	FeO	0.493	0.513	0.458
	%Nitrato de Sodio (NaNO ₃) en mezcla	0.16	0.16	0.16
	% Carbón (Coque) en mezcla	0.03	0.03	0.03
Propiedades solares 3.85 mm (%)				
15	Transmisión de radiación ultravioleta (T _{UV})	3.5	4.6	5.2
	Transmisión de luz iluminante A (T _{LA})	10.7	12.1	12.5
	Transmisión de energía solar directa (T _{DS})	8.3	8.8	9.9
	Transmisión de radiación infrarroja cercana (T _{IR})	5.6	5.1	6.6
	Transmisión energía total solar (T _{TS})	32.1	32.4	33.2
Color Transmitido Iluminante D65 Obs. 10°(ASTM E308) 3.85 mm				
20	L*	40.0	42.7	42.8
	a*	-5.5	-6.9	-4.6
	b*	-3.1	-6.7	-4.1
	Longitud de onda dominante (nm)	482.8	480.1	480.7
	%Pureza	9.8	16.1	10.2
Propiedades solares 2.85 mm (%)				

5

Transmisión de radiación ultravioleta (T_{UV})	7.1	8.8	9.7
Transmisión de luz iluminante A (T_{LA})	18.6	20.3	20.8
Transmisión de energía solar directa (T_{DS})	14.9	15.5	17.0
Transmisión de radiación infrarroja cercana (T_{IR})	10.8	9.9	12.3
Transmisión energía total solar (T_{TS})	36.9	37.3	38.4
Color Transmitido Iluminante D65 Obs. 10° (ASTM E308) 2.85 mm			
L*	51.0	53.4	53.5
a*	-5.0	-6.3	-4.2
b*	-2.8	-6.0	-3.7
Longitud de Onda Dominante (nm)	482.8	480.3	480.8
% Pureza	7.5	12.3	7.8

10

15

El objetivo principal de añadir nitrato de sodio (NaNO_3) y carbón a la composición es modificar el estado de oxidación del hierro para alcanzar el nivel óptimo de transmisión de calor directo (T_{DS}). El color y privacidad son ajustados optimizando los porcentajes de colorantes descritos en esta esta invención.

20

Las propiedades físicas de los vidrios obtenidos se evaluaron de acuerdo con los estándares internacionalmente aceptados. Las especificaciones para la determinación de color tales como la longitud de onda dominante y la pureza de excitación, han sido derivadas de los valores Tristimulus (X, Y, Z) que han sido adoptados por la Comisión Internacional de Iluminación (C.I.E.), como un resultado directo de experimentos involucrando muchos observadores. Estas especificaciones pueden ser determinadas mediante el cálculo de los coeficientes tricromáticos x, y, z de los valores Tristimulus que corresponden a los colores rojo, verde y azul respectivamente. Los valores tricromáticos son graficados en el diagrama de cromaticidad y

comparados con las coordenadas del iluminante D65, considerado como estándar de iluminación. La comparación proporciona la información para determinar la pureza de excitación de color y su longitud de onda dominante. La longitud de onda dominante define la longitud de onda del color y su valor se sitúa en el rango visible, de los 380 a 780 nm, mientras que para la pureza de excitación, entre más bajo sea su valor, más cercano tiende a ser un color neutro.

El cálculo de la transmisión de radiación ultravioleta (T_{UV}), se ajusta al rango de la radiación UV solar, por lo que se evaluó en el rango de 300 a 400 nm en intervalos de 10 nm, de acuerdo con lo señalado en la norma ISO/DIS 13837.

Para la evaluación de la transmisión de luz se utilizó el iluminante "A" (T_{LA}), en el rango de longitudes de onda de 400 a 800 nanómetros, integrando valores en intervalos de 10 nm. La transmisión de color (L^* , a^* y b^*) se calculó de acuerdo con la norma ASTM E308 (C.I.E. D65 observador a 10°).

Los valores de la transmisión de energía solar directa (T_{DS}), se evaluaron en el rango de 300 a 2500 nm con intervalos de 5, 10 y 50 nm, de acuerdo con la norma ISO/DIS 13837.

En la transmisión infrarroja (T_{IR}) se contempla el rango comprendido de la radiación del espectro solar, teniendo como rango de 800 a 2500 nm, con intervalos de 50 nm, utilizando los valores de la norma ISO/DIS 13837.

La transmisión de energía solar total (T_{TS}) se evaluó en el rango de 300 a 2500 nm considerando velocidad del viento de 4 m/s (estacionado), de acuerdo con la norma ISO/DIS 13837.

El vidrio gris neutro de esta invención puede ser fabricado por el proceso de vidrio flotado desde un espesor de 1.4 mm a 6 mm, sin embargo, no se limita solamente a este rango de

espesores y puede ser procesado como templado, en sistemas de envidriado ventanas dobles, proceso de laminado o como sustrato recubierto por una o más capas.

Este vidrio cuenta con las siguientes propiedades: transmisión de luz con iluminante A (T_{LA}) no mayor a 15%, transmisión de energía solar directa (T_{DS}) no mayor a 14%, transmisión de radiación infrarroja cercana (T_{IR}) no mayor a 14%, transmisión de radiación ultravioleta (T_{UV}) no mayor a 8%, transmisión energía total solar (T_{TS}) no mayor a 38% y pureza no mayor a 50%.

De lo anterior, se ha descrito una composición de vidrio gris neutro de baja transmisión de luz y será aparente para los expertos en el ramo que se puedan realizar otros posibles avances o mejoras, las cuales pueden estar consideradas dentro del campo determinado por las siguientes reivindicaciones.

15

20

REIVINDICACIONES

1. Un vidrio con baja transmitancia, de color gris neutro, que comprende una composición de vidrio sódico-sílico-cálcico y un colorante, en donde el colorante comprende: Fe_2O_3 de 1.20 a 3.0%, un % de ferroso (% reducción) de 15 a 40%, 0.25 a 1.0% de FeO (Expresado como Fe_2O_3), Co_3O_4 de 0.020 a 0.040%, Selenio de 0.0015 a 0.010%, CuO de 0.00050 a 0.050% y TiO_2 de 0.01 a 1%, en donde el vidrio tiene una transmisión de luz iluminante A (T_{LA}) no mayor a 20%, una transmisión de energía solar directa (T_{DS}) no mayor a 14 %, una transmisión de radiación infrarroja cercana (T_{IR}) no mayor a 14%, una transmisión de radiación ultravioleta, (T_{UV}) no mayor a 8%, y una transmisión energía total solar (T_{TS}) no mayor a 38% con un espesor de 2.85 a 3.85 mm.

2. La composición de vidrio de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho vidrio se produce con un espesor preferentemente de 3.85 mm.

3. La composición de vidrio de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho vidrio el vidrio tiene una transmisión de luz iluminante A (T_{LA}) preferentemente no mayor a 15%,

4. La composición de vidrio con baja transmitancia, de color gris neutro de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende 0.01 a 1.0% NaNO_3 en mezcla

5. La composición de vidrio con baja transmitancia, de color gris neutro de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende 0 a 0.07% de Carbón en mezcla.

6. La composición de vidrio con baja transmitancia, de color gris neutro de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una longitud de onda dominante de 480-590 nm, en términos de un espesor nominal de 3.85 mm, obtenido mediante una medición con un iluminante D65 observador a 10°

7. La composición de vidrio con baja transmitancia, de color gris neutro de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de vidrio base comprende: de 68 a 75% de SiO₂, 0 a 5% de Al₂O₃, 5 a 15% de CaO, 0 a 10% de MgO, 10 a 18% de Na₂O, 0 a 5% de K₂O y 0.05 a 0.3% de SO₃.

5 8. Una lámina de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1, el cual está formado por el proceso de flotado.

9. La lámina de vidrio de la reivindicación 6, el cual tiene las siguientes coordenadas de color medidas bajo el iluminante D65, a* desde -10 hasta 5, b* desde -5 hasta 15. y pureza de excitación no mayor a 50% para un espesor de 3.85 mm.

10 10. La composición de vidrio de conformidad con la reivindicación 1, en donde dicho vidrio se produce con un espesor preferentemente entre 1.2 y 6.0 mm.

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/MX2018/000076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1125899 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 22/08/2001, paragraph [11]; paragraphs [33 - 42]; table 3, example 2.	1-10
A	EP 0849233 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 24/06/1998, Table 3.	1-10
A	WO 2013039371 A1 (VIDRIO PLANO DE MEXICO S A DE C V ET AL.) 21/03/2013, claim 1.	1-10
A	US 2010144509 A1 (CID-AGUILAR JOSE GUADALUPE ET AL.) 10/06/2010, claim 1.	1-10
A	EP 0947476 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 06/10/1999, claim 1.	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
28/03/2019

Date of mailing of the international search report
(29/03/2019)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
B. Aragón Urueña

Telephone No. 91 3493277

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/083 (2006.01)

C03C3/085 (2006.01)

C03C4/02 (2006.01)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/MX2018/000076

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP0849233 A1	24.06.1998	US5998316 A JPH10182183 A	07.12.1999 07.07.1998

EP1125899 A1	22.08.2001	MY117467 A US2001011057 A1 US6436860 B2 JP2001206731 A DE60102500T T2	30.06.2004 02.08.2001 20.08.2002 31.07.2001 19.08.2004

EP0947476 A1	06.10.1999	MY123283 A US2001056030 A1 US6524713 B2 JPH11268928 A JP3963558B B2 DE69901859T T2	31.05.2006 27.12.2001 25.02.2003 05.10.1999 22.08.2007 09.01.2003

WO2013039371 A1	21.03.2013	BR112014006132 A2 US2014342896 A1 US9115021 B2 MX2014003090 A MX346414 B	04.04.2017 20.11.2014 25.08.2015 30.05.2014 27.02.2017

US2010144509 A1	10.06.2010	CO6382150 A2 MX2011006118 A WO2010068083 A1 US7902097 B2	15.02.2012 28.06.2011 17.06.2010 08.03.2011

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/MX2018/000076

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C03C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	EP 1125899 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 22/08/2001, párrafo [11]; párrafos [33 - 42]; tabla 3, ejemplo 2.	1-10
A	EP 0849233 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 24/06/1998, Tabla 3.	1-10
A	WO 2013039371 A1 (VIDRIO PLANO DE MEXICO S A DE C V ET AL.) 21/03/2013, reivindicación 1.	1-10
A	US 2010144509 A1 (CID-AGUILAR JOSE GUADALUPE ET AL.) 10/06/2010, reivindicación 1.	1-10
A	EP 0947476 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 06/10/1999, reivindicación 1.	1-10

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
28/03/2019

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
29 de marzo de 2019 (29/03/2019)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
B. Aragón Urueña
Nº de teléfono 91 3493277

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C03C3/083 (2006.01)

C03C3/085 (2006.01)

C03C4/02 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/MX2018/000076

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
EP0849233 A1	24.06.1998	US5998316 A JPH10182183 A	07.12.1999 07.07.1998
-----	-----	-----	-----
EP1125899 A1	22.08.2001	MY117467 A US2001011057 A1 US6436860 B2 JP2001206731 A DE60102500T T2	30.06.2004 02.08.2001 20.08.2002 31.07.2001 19.08.2004
-----	-----	-----	-----
EP0947476 A1	06.10.1999	MY123283 A US2001056030 A1 US6524713 B2 JPH11268928 A JP3963558B B2 DE69901859T T2	31.05.2006 27.12.2001 25.02.2003 05.10.1999 22.08.2007 09.01.2003
-----	-----	-----	-----
WO2013039371 A1	21.03.2013	BR112014006132 A2 US2014342896 A1 US9115021 B2 MX2014003090 A MX346414 B	04.04.2017 20.11.2014 25.08.2015 30.05.2014 27.02.2017
-----	-----	-----	-----
US2010144509 A1	10.06.2010	CO6382150 A2 MX2011006118 A WO2010068083 A1 US7902097 B2	15.02.2012 28.06.2011 17.06.2010 08.03.2011
-----	-----	-----	-----