



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 869**

51 Int. Cl.:  
**C03C 4/02** (2006.01)  
**C03C 3/087** (2006.01)  
**C03C 3/095** (2006.01)

12

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03796887 .2**  
86 Fecha de presentación : **11.12.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1569875**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Composición de vidrio gris.**

30 Prioridad: **13.12.2002 US 318358**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.11.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.11.2007**

73 Titular/es: **GUARDIAN INDUSTRIES Corp.**  
**2300 Harmon Road**  
**Auburn Hills, Michigan 48326-1714, US**

72 Inventor/es: **Thomsen, Scott, V.;**  
**Hulme, Richard;**  
**Landa, Ksenia y**  
**Landa, Leonid**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

**Aviso:** En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de vidrio gris.

5 La presente invención se refiere a composiciones de vidrio gris y a los procedimientos para la realización de las mismas. Más específicamente, la presente invención se refiere a composiciones de vidrio gris que pueden conseguir transmitancia de luz elevada en el espectro visible y propiedades solares aceptables (por ejemplo, reflectancia/absorción de IR) utilizando al mismo tiempo una baja cantidad de hierro total. Dichas composiciones de vidrio son útiles, por ejemplo y sin limitación, en ventanillas de automóviles (p. ej., parabrisas, vidrios lunas laterales, lunas traseras y techos corredizos) y en aplicaciones para ventanas arquitectónicas/residenciales.

## Antecedentes de la invención

15 La industria automovilística, durante numerosos años, ha deseado vidrios de color gris (denominado a veces “gris neutro”) para aplicaciones en ventanillas para automóviles. Al mismo tiempo, es asimismo deseable que se minimice la transmisión en los espectros UV (ultravioleta) e IR (infrarrojo). Además, es sabido que determinadas normativas gubernamentales en la industria del automóvil, requieren que la transmitancia de la luz visible sea por lo menos el 70% en determinadas ventanillas de vehículos cuando son suministradas por el fabricante del equipo original del vehículo (p. ej. GM, Ford, Chrysler, etc.) en los EE.UU. Aunque no se requiere siempre una transmitancia visible del 70% o superior, es cierto decir que en general se desean a menudo transmitancias visibles elevadas (p. ej. 65% o mayores). Por consiguiente, resulta necesario un vidrio que consiga transmitancia visible elevada así como un bloqueo adecuado de las radiaciones IR y/o UV.

25 Una ventanilla de vidrio u otro artículo de vidrio se dice que presenta el color “gris” deseable cuando tiene una longitud de onda dominante desde 435 nm hasta 570 nm (este espectro de longitud de onda dominante define el color “gris” en la presente memoria). Además, el vidrio gris tiene preferentemente una pureza de excitación (Pe) inferior a aproximadamente el 4,5%.

30 A la vez que con frecuencia es deseable tener el color “gris”, como se explica anteriormente existe también la necesidad o el deseo de conseguir determinados niveles de transmisión de luz definidos convencionalmente por:

LTa como transmisión de la luz visible,

UV como transmisión de luz ultravioleta, e

35 IR como transmisión de luz infrarroja.

40 Cuando se miden las características mencionadas anteriormente se utilizan típicamente intervalos de espesor del vidrio de aproximadamente 1 a 6 mm, más preferentemente, de aproximadamente 3 a 4 mm. Estos intervalos de espesor, son generalmente reconocidos como espesores convencionales para las láminas de vidrio realizadas por el procedimiento de vidrio flotado, así como para intervalos de espesor reconocidos por la industria automovilística.

45 Los vidrios grises formulados clásicamente, tales como para arquitectura, a menudo incluyen bajas concentraciones de hierro (es decir, menos del 0,4% de hierro total) junto con óxidos de cobalto y níquel. Desgraciadamente, aunque este tipo de vidrio puede conseguir coloración satisfactoria en determinados casos, típicamente adolece de características solares indeseables (p. ej., bloqueo de UV y/o IR).

50 Determinados vidrios flotados verdes conocidos para control solar se formulan de manera que consigan características solares deseables debidas en gran parte a la utilización de grandes cantidades de hierro total (p. ej., 0,60 a 0,84% de hierro total). Desgraciadamente, la coloración verde de dichos vidrios no siempre armoniza bien con determinadas pinturas exteriores del automóvil y a veces afecta a los interiores del vehículo cuando se observa a través del vidrio, y dichas grandes cantidades de hierro no son siempre deseables para el tratamiento del vidrio.

55 La patente US n° 6.235.666 da a conocer una composición de vidrio gris capaz de conseguir buenas características de comportamiento solares, incluyendo el color gris deseable. En particular, la patente US n° 6.235.666 da a conocer un vidrio gris con una parte colorante que incluye entre el 0,5 y el 0,8% de hierro total (expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 0,5 a 3,0% de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y 0,0 a 1,0% de  $\text{TiO}_2$ . Aunque este es un vidrio excelente, es a veces indeseable que requiera mucho óxido de erbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) muy costoso. Más bien se requieren también en muchos casos grandes cantidades de hierro total (expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Por lo tanto, en la técnica para un vidrio gris es necesario que pueda conseguirse el color gris deseado en combinación con propiedades de comportamiento solar aceptables, sin necesidad de demasiado hierro total y/o erbio.

65 El documento WO 02/059052 da a conocer un vidrio gris que comprende entre aproximadamente 0,35 y 0,5% de hierro total y entre aproximadamente 0,5 y 1,2% de erbio. Nuevamente, el erbio es muy costoso y dichas grandes cantidades del mismo no siempre se desean. Como se explicó anteriormente, es necesario en la técnica un vidrio gris que pueda conseguir el color gris deseado en combinación con propiedades de comportamiento solar aceptables, sin necesidad de demasiado erbio.

## ES 2 283 869 T3

En vista de lo anterior, resulta evidente que existe la necesidad en la técnica de una nueva composición de vidrio que supere los problemas anteriores a la vez que consiga una o más de la(s) propiedad(es) de color gris deseado y el tratamiento solar deseado de la industria específica en la que debe utilizarse.

### 5 Sumario de la invención

Un objetivo de una forma de realización a título de ejemplo de la presente invención consiste en proporcionar un vidrio gris (es decir, que tenga una longitud de onda dominante entre 435 nm y 570 nm) con características aceptables de comportamiento solar, en el que el vidrio comprende una parte de colorante que tiene no más del 0,3% de óxido de erbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) y no más del 0,35% de hierro total (expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). En determinadas formas de realización ejemplificativas, el vidrio puede incluir entre el 0,05 y el 0,29% de hierro total y entre el 0,05 y el 0,25% de óxido de erbio.

Un objetivo de otra forma de realización ejemplificativa de la presente invención consiste en proporcionar un vidrio gris (es decir, que tenga una longitud de onda dominante entre 435 nm y 570 nm) con características aceptables de comportamiento solar, en el que el vidrio comprende una parte de colorante que tiene no más del 0,3% de óxido de erbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) y no más del 0,7% de hierro total (expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). En determinadas formas de realización ejemplificativas, el vidrio puede comprender entre el 0,2 y el 0,6% de hierro total y entre el 0,01 y el 0,15% de óxido de erbio.

En determinadas formas de realización ejemplificativas de la presente invención, uno o más de los objetivos y/o requisitos relacionados anteriormente se satisface(n) proporcionando un vidrio gris que comprende:

|    |                                                        |               |
|----|--------------------------------------------------------|---------------|
| 25 | hierro total (expresado como $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) | 0,05 a 0,35%  |
|    | óxido de erbio                                         | 0,05 a 0,30%  |
|    | selenio (Se)                                           | $\leq 15$ ppm |
| 30 | óxido de cobalto                                       | 5 a 60 ppm    |

en la que el vidrio gris tiene un índice redox ( $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de por lo menos 0,35, una transmitancia visible ( $L_{\text{ta}}$ ) de por lo menos 65%, una longitud de onda dominante en el intervalo entre 435 nm y 570 nm, y una pureza de excitación ( $\text{Pe}$ ) no superior al 4,5%.

En otras formas de realización ejemplificativas de la presente invención, uno o más de los objetivos y/o requisitos relacionados anteriormente se satisface(n) proporcionando un vidrio gris que comprende:

una parte de vidrio básico que comprende:

|    |                         |          |
|----|-------------------------|----------|
|    | Ingrediente             | peso, %  |
| 45 | $\text{SiO}_2$          | 67 - 75% |
|    | $\text{Na}_2\text{O}$   | 10 - 20% |
|    | $\text{CaO}$            | 5 - 15%  |
| 50 | $\text{MgO}$            | 0 - 7%   |
|    | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0 - 7%   |
| 55 | $\text{K}_2\text{O}$    | 0 - 7%   |

y una parte de colorante constituida esencialmente por, o que comprende:

|    |                                                        |               |
|----|--------------------------------------------------------|---------------|
| 60 | hierro total (expresado como $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) | 0,05 a 0,35%  |
|    | óxido de erbio                                         | 0,05 a 0,25%  |
|    | selenio (Se)                                           | $\leq 15$ ppm |
| 65 | óxido de cobalto                                       | 5 a 60 ppm    |

en la que el vidrio gris tiene un índice redox ( $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de por lo menos 0,35, una transmitancia visible (Lta) de por lo menos 65%, una longitud de onda dominante en el intervalo entre 435 nm y 570 nm, y una pureza de excitación (Pe) no superior al 4,5%.

## 5 Descripción detallada de determinadas formas de realización ejemplificativas de la presente invención

Los vidrios grises según diferentes formas de realización de la presente invención pueden utilizarse, por ejemplo, en ventanillas en la industria automovilística (p. ej., parabrisas, lunas posteriores, lunas laterales, etc.), en aplicaciones arquitectónicas y en otras aplicaciones adecuadas.

Determinados vidrios según la presente invención utilizan vidrio de sosa-cal-sílice como su composición básica/vidrio a la que se añaden determinados ingredientes que forman una porción colorante exclusiva. Un ejemplo de vidrio básico de sosa-cal-sílice según determinadas formas de realización de la presente invención, en porcentaje en peso, incluye los siguientes ingredientes básicos:

TABLA 1

*Ejemplo de vidrio básico*

| Ingrediente             | peso, %  |
|-------------------------|----------|
| $\text{SiO}_2$          | 67 - 75% |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 10 - 20% |
| $\text{CaO}$            | 5 - 15%  |
| $\text{MgO}$            | 0 - 7%   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0 - 7%   |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0 - 7%   |

Otros ingredientes minoritarios, incluyendo varios adyuvantes de refinado, tales como torta salina, agua cristalina y/o similares pueden incluirse también en el vidrio básico. En determinadas formas de realización, por ejemplo, el vidrio en la presente memoria puede prepararse a partir de materias primas del lote, arena de sílice, carbonato sódico, dolomita, piedra caliza, con utilización de torta salina ( $\text{SO}_3$ ) como agente de refinado. Puede(n) utilizarse también agente(s) reductor(es) tales como Si (metálico) (Si), monóxido de silicio ( $\text{SiO}$ ), sacarosa y/o carbón. Preferentemente, los vidrios básicos de sosa-cal-sílice en la presente memoria incluyen en peso desde aproximadamente 10 a 15% de  $\text{Na}_2\text{O}$  y desde aproximadamente 6 a 12% de  $\text{CaO}$ . Aunque en determinadas formas de realización de la presente invención se prefiere un vidrio básico de sosa-cal-sílice indicado anteriormente, la presente invención no está limitada. Por lo tanto, pueden utilizarse en su lugar otros vidrios básicos (p. ej., vidrio de borosilicato) en formas de realización alternativas.

## 45 Primer conjunto de formas de realización

Al vidrio básico (p. ej., véase la Tabla 1 anterior) en una primera serie de formas de realización de la presente invención se le añade una parte de colorante que da lugar a que el vidrio resultante sea de color gris (es decir, longitud de onda dominante entre 435 nm y 570 nm) y se consiguen propiedades de tratamiento solar deseables (p. ej. transmisión de UV e IR reducida acoplada con transmisión visible elevada). En determinadas formas de realización de la presente invención, una porción de colorante ejemplificativa que se añade al vidrio básico está sustancialmente exenta de cerio, níquel, titanio y/o cromo (es decir, no más de aproximadamente 0,0030% de Ce,  $\text{CeO}$  y/o  $\text{CeO}_2$ ; no más de aproximadamente 0,0010% de Ni y/o  $\text{NiO}$ ; y no más de aproximadamente 0,01% (más preferentemente no más del 0,003% y aun más preferentemente no más del 0,001%) de titanio o cromo, incluyendo los óxidos de los mismos) y se caracteriza como se indica en la Tabla 2 a continuación (en porcentaje en peso de la composición de vidrio total, o en ppm). Las partes colorantes en diferentes formas de realización de la presente invención pueden comprender los materiales de la Tabla 2 a continuación o estar constituidas esencialmente por los materiales de la Tabla 2 a continuación. En la presente memoria, la proporción de hierro total/óxido de erbio se define como la cantidad de hierro total (expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dividido por la cantidad total de erbio y de óxido(s) de erbio en la composición de vidrio final (es decir,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /óxido de erbio).

TABLA 2

*Ejemplo de parte de colorante para el primer conjunto de formas de realización*

|    | Ingrediente                                              | Preferido     | Más preferido | El más preferido |
|----|----------------------------------------------------------|---------------|---------------|------------------|
| 5  | Hierro total (expresado como $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):  | $\leq 0,35\%$ | 0,05 a 0,29%  | 0,10 a 0,28%     |
| 10 | Óxido de erbio (p. ej., $\text{Er}_2\text{O}_3$ ):       | 0 a 0,3%      | 0,05 a 0,25%  | 0,10 a 0,20%     |
|    | Selenio (Se):                                            | $\leq 15$ ppm | $\leq 8$ ppm  | 2 a 7 ppm        |
|    | Óxido de cobalto (p. ej., $\text{Co}_3\text{O}_4$ ):     | 5 a 60 ppm    | 12-50 ppm     | 15 a 35 ppm      |
| 15 | % de FeO (% en peso espectral):                          | $\leq 0,2$    | $\leq 0,17$   | 0,10 a 0,16      |
|    | Redox del vidrio ( $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): | $\geq 0,35$   | $\geq 0,40$   | $\geq 0,46$      |
| 20 | Proporción de hierro total/óxido de erbio:               | 1 a 3         | 1,2 a 2,2     | 1,4 a 1,9        |

Sin embargo, debe apreciarse que pequeñas cantidades de otros materiales (p. ej., adyuvantes de refinado, adyuvantes de fusión y/o impurezas) puedan estar presentes en el vidrio tal como cromo, manganeso, molibdeno, estaño, cloro, cinc, circonio, Si, azufre, flúor, litio y estroncio, sin apartarse del objeto u objetos y/o del objetivo u objetivos de la presente invención.

La parte colorante mencionada anteriormente permite conseguir el color gris, manteniendo al mismo tiempo propiedades satisfactorias de comportamiento solar tales como la transmisión visible elevada acoplada a una transmisión IR y/o UV baja. En particular, en determinadas formas de realización a título de ejemplo la parte colorante permite la absorción mejorada de IR (tipo de comportamiento solar) presentando un redox del vidrio algo elevado; y por lo tanto una cantidad elevada de FeO absorbente de IR en relación con el hierro total. Sin embargo, si el color azul procedente de redox elevado (es decir, la cantidad de FeO relativamente alta) no se compensa de manera adecuada, entonces el vidrio no será ya gris. Por lo tanto, según determinadas formas de realización ejemplificativas de la presente invención, se utiliza erbio (p. ej.,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) para compensar la cantidad algo elevada de FeO, con el fin de retornar el color del vidrio a la zona gris deseada. Por lo tanto, se ha descubierto inesperadamente en determinadas formas de realización ejemplificativas que el redox bastante elevado (es decir, redox del vidrio  $\geq 0,35$ , más preferentemente  $\geq 0,40$  aún más preferentemente  $\geq 0,46$ ) combinado con hierro total bajo (es decir, hierro total  $\leq 0,35\%$ ) y una pequeña cantidad de erbio (p. ej.,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) y cobalto permite que se realice un vidrio de color gris con comportamiento solar satisfactorio sin necesidad de demasiado hierro total y/o erbio costoso.

En determinadas formas de realización ejemplificativas en la presente memoria, los vidrios pueden caracterizarse por una o más de las características ópticas indicadas a continuación cuando se miden a un espesor nominal entre 1 y 6 mm, más preferentemente entre aproximadamente 3 y 4 mm (pueden utilizarse aproximadamente 3 ó 4 mm para un espesor de referencia en determinadas formas de realización no limitativas a título de ejemplo). En la Tabla 3, los valores de color  $a^*$ ,  $b^*$  y  $L^*$  están de acuerdo con III. D65, observador 10 grados, como es sabido en la técnica.

TABLA 3

*Características ópticas ejemplificativas para el primer conjunto de formas de realización*

|    | Característica                            | Preferida   | Más preferida | La más preferida |
|----|-------------------------------------------|-------------|---------------|------------------|
| 50 | Lta (transmitancia visible):              | $\geq 65\%$ | $\geq 70\%$   | $\geq 74\%$      |
| 55 | $\text{IR}_{\text{transmisión}}$ (IR, %): | $\leq 50\%$ | $\leq 47\%$   | $\leq 45\%$      |
|    | % de TS:                                  | $\leq 65\%$ | $\leq 60\%$   | $\leq 55\%$      |
|    | Longitud de onda ( $\lambda$ ) dominante: | 435-570 nm  | 470-555 nm    | 480-520 nm       |
| 60 | Pureza de excitación (Pe):                | $\leq 4,5$  | $\leq 3,0$    | $\leq 2,5$       |
|    | $a^*$ (III. D65, 10 grados):              | -4 a +4     | -2 a +2       | -1,5 a +1,5      |
|    | $b^*$ (III. D65, 10 grados):              | -4 a +4     | -2 a +2       | -1,5 a +1,5      |
| 65 | $L^*$ (III. D65, 10 grados):              | 80 a 95     | 84 a 91       | 85 a 90          |

## ES 2 283 869 T3

El color “gris” conseguido por los vidrios según determinadas formas de realización ejemplificativas de la presente invención es en función de la longitud de onda dominante y de la pureza de excitación. El vidrio gris en la presente memoria tiene típicamente una longitud de onda dominante entre 435 nm y 570 nm, y una pureza de excitación (Pe) no superior a aproximadamente 4,5%.

La cantidad total de hierro presente en el vidrio, y por lo tanto en la parte colorante del mismo, en la presente memoria se expresa como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  según la práctica habitual. Esto, sin embargo, no implica que todo el hierro esté realmente en forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Asimismo, la cantidad de hierro en estado ferroso se expresa en la presente memoria como FeO, aun cuando todo el hierro en estado ferroso en el vidrio pueda no estar en forma de FeO. La proporción de hierro total en estado ferroso (es decir, FeO) se utiliza para determinar el estado redox del vidrio (es decir, redox del vidrio), que se expresa como la proporción  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que es el porcentaje en peso (%) de hierro en estado ferroso (expresado como FeO) dividido por el porcentaje en peso (%) de hierro total (expresado como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Por lo tanto, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la presente memoria significa el hierro total y FeO significa el hierro en estado ferroso. El hierro en estado ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ; FeO) es un colorante azul verdoso, mientras que el hierro en estado férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) es un colorante amarillo verdoso. Según determinadas formas de realización de la presente invención, la parte colorante de la composición de vidrio en la presente memoria está caracterizada por un valor redox del vidrio (es decir,  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de por lo menos 0,35, más preferentemente por lo menos 0,40 y aún más preferentemente por lo menos 0,46 mencionado anteriormente. Tal como se explicó anteriormente, este índice redox del vidrio bastante elevado combinado con hierro total bajo y una pequeña cantidad de erbio y cobalto permite que se realice un vidrio de color gris con comportamiento solar satisfactorio sin necesidad de demasiado hierro total o de erbio costoso. Se observa que en diferentes formas de realización de la presente invención puede añadirse hierro al lote de vidrio durante el proceso de fabricación en cualquier forma adecuada (p. ej., mediante rojo y/o melite).

El vidrio según determinadas formas de realización de la presente invención se fabrica con frecuencia por el conocido proceso de flotación en el que se utiliza un baño de estaño. De este modo los expertos en la materia apreciarán que como resultado de la formación del vidrio en estaño fundido en determinadas formas de realización, pequeñas cantidades de estaño o de óxido de estaño pueden migrar a las áreas superficiales del vidrio en la cara que estaba en contacto con el baño de estaño durante la fabricación (es decir, típicamente, el vidrio flotado puede tener una concentración de óxido de estaño de 0,05% o más (peso) en las primeras pocas micras por debajo de la superficie que estaban en contacto con el baño de estaño).

El Se (selenio) puede o no estar presente en la parte colorante en las diferentes formas de realización. Aunque el selenio se combina con frecuencia con el hierro como seleniuro de hierro ( $\text{FeSe}$ ) en el hierro para producir un color marrón, el selenio se denomina en la parte colorante en la presente memoria “Se” lo que significa que incluye, por ejemplo, su estado como Se así como sus demás estados en el vidrio tal como  $\text{FeSe}$ .

El cobalto (Co) es un colorante azul. Se cree que la mayoría del cobalto en el vidrio está en estado de óxido de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Sin embargo, otros estados de óxido de CoO son también posibles en los vidrios según la presente invención. Por lo tanto, a menos que se indique expresamente lo contrario, las expresiones “óxido de cobalto”, “CoO” y “ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ” tal como se utilizan en la presente memoria incluyen no solamente cobalto en este o estos estados de óxido específicos, sino que incluye también cobalto que puede estar presente en otro(s) estado(s) de óxido o no óxido.

El erbio (Er) es un colorante azul. Se cree que la mayoría del cobalto en el vidrio está en estado de óxido de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, otros estados de óxido de erbio son también posibles en los vidrios según la presente invención. Por lo tanto, a menos que se indique expresamente lo contrario, las expresiones “óxido de erbio” y “ $\text{Er}_2\text{O}_3$ ” tal como se utilizan en la presente memoria incluyen no solamente erbio en este o estos estados de óxido específicos, sino que comprende asimismo erbio que puede estar presente en otro(s) estado(s) de óxido o no óxido. Si bien se prefiere el óxido en muchas formas de realización ejemplificativas de la presente invención, no resulta necesario que esté presente en todas las formas de realización.

### Ejemplos 1 a 6

#### *Primer conjunto de formas de realización*

Los vidrios de determinadas formas de realización a título de ejemplo de la presente invención pueden fabricarse a partir de ingredientes del lote utilizando técnicas de fusión y refinado del vidrio bien conocidas una vez proporcionado el análisis anterior del vidrio final. Se realizaron fusiones de vidrio de 100 g experimentales en crisoles de platino utilizando un horno de fusión eléctrico estándar ajustado para composiciones de vidrio de sosa-cal-sílice, es decir, una temperatura de fusión de aproximadamente 1.500°C, un tiempo de fusión de aproximadamente 4 horas en medio de aire, una temperatura de recocido entre aproximadamente 620 y 680°C, un tiempo de recocido de aproximadamente 0,5 horas y un enfriamiento hasta la temperatura ambiente por inercia tras el apagado del horno de recocido. El vidrio se fundió en moldes de grafito, se recoció y se enfrió, a continuación se fundió y pulió para la evaluación visual y las mediciones espectrales. El redox del lote fue ligeramente negativo para estas fusiones a título de ejemplo. Se utilizó pastel salino (y con frecuencia agua cristalina) como agentes de refinado de manera conocida. Se utilizaron como agentes reductores  $\text{SiO}_2$ , Si y/o calcumita en cantidades suficientes para conseguir los índices redox relacionados a continuación. Se utilizó el siguiente lote de vidrio básico para los Ejemplos en la presente memoria (nota: los ingredientes listados a continuación en el lote se añadirán hasta 100% en peso una vez se consideren los óxidos del mismo; por lo tanto, no es necesario añadir materias primas hasta cien):

## ES 2 283 869 T3

TABLA 4

*Vidrio básico para los Ejemplos 1 a 6*

| Ingrediente del lote para el vidrio básico | Partes en % en peso |
|--------------------------------------------|---------------------|
| arena                                      | 71,5                |
| carbonato sódico                           | 23,7                |
| dolomita                                   | 18,32               |
| caliza                                     | 6,1                 |

Además de los materiales de vidrio básicos anteriores, los vidrios finales de los diferentes Ejemplos en la presente memoria incluían las siguientes partes colorantes, respectivamente, en % en peso de vidrio total si no se indica de otra manera (algunos materiales están en ppm si se relacionan como tales). El redox en la tabla siguiente es el redox del vidrio, en oposición al redox del lote.

TABLA 5

*Partes colorantes de los Ejemplos 1 a 6*

| Mat./Propiedad                                                | Ej. 1  | Ej. 2  | Ej. 3  | Ej. 4  | Ej. 5  | Ej. 6  |
|---------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| hierro total ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):                     | 0,28%  | 0,27 % | 0,26%  | 0,26%  | 0,3%   | 0,28%  |
| óxido de erbio (p. ej., $\text{Er}_2\text{O}_3$ ):            | 0,18%  | 0,15%  | 0,12%  | 0      | 0      | 0      |
| selenio (Se):                                                 | 3 ppm  | 3 ppm  | 4 ppm  | 5 ppm  | 3 ppm  | 4 ppm  |
| óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ):                 | 19 ppm | 23 ppm | 20 ppm | 22 ppm | 28 ppm | 30 ppm |
| % de $\text{FeO}$ :                                           | 0,145  | 0,139  | 0,170  | 0,130  | 0,110  | 0,140  |
| Redox ( $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):                 | 0,5    | 0,47   | 0,65   | 0,5    | 0,36   | 0,46   |
| proporción de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$ : | 1,55   | 1,8    | 2,16   | n/a    | n/a    | n/a    |

Las características solares para los vidrios del ejemplo a aproximadamente un espesor de 3,1 mm fueron las siguientes, en las que  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  se midieron con respecto a III, D65, observador 10 grados:

TABLA 6

*Características solares de los Ejemplos 1 a 6*

| Propiedad                   | Ej. 1 | Ej. 2 | Ej. 3 | Ej. 4 | Ej. 5 | Ej. 6 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Lta (trans. visible, %):    | 70,5  | 74,2  | 70    | 71,2  | 73,6  | 69,4  |
| % IR:                       | 40,29 | 44,5  | 37,2  | 47,6  | 50,1  | 44,5  |
| % TS:                       | 53,07 | 57,1  | 51,2  | 58,8  | 62,8  | 57,4  |
| $L^*$ :                     | 87,3  | 89,4  | 86,0  | 87,8  | 89,2  | 85,8  |
| $a^*$ :                     | -1,2  | -1,7  | -2    | -2,3  | -3,1  | -1,7  |
| $b^*$ :                     | +0,2  | -1,3  | +0,29 | +0,7  | -1,3  | +1,05 |
| Pureza de excit. (Pe%):     | 0,57  | 2,1   | 1,04  | 0,81  | 2,8   | 0,97  |
| Longitud de onda dom. (nm): | 503   | 487   | 500   | 507   | 489   | 540   |

*Segundo conjunto de formas de realización*

El segundo conjunto de formas de realización de la presente invención es el mismo que el primer conjunto de realizaciones descrita anteriormente, siendo excepciones a título de ejemplo que pueden utilizarse cantidades inferiores de erbio, que pueden utilizarse cantidades mayores de hierro, pueden suavizarse los límites de color y el redox puede ser diferente.

Las partes de colorante para la segunda serie de formas de realización pueden comprender los materiales de la Tabla 7 a continuación, o estar constituidas esencialmente por los materiales de la Tabla 7 a continuación.

TABLA 7

*Ejemplo de parte de colorante para el segundo conjunto de formas de realización*

| Ingrediente                                              | Preferido     | Más preferido | El más preferido |
|----------------------------------------------------------|---------------|---------------|------------------|
| Hierro total (expresado como $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):  | 0,1 a 0,7%    | 0,2 a 0,6%    | 0,35 a 0,55%     |
| Óxido de erbio (p. ej., $\text{Er}_2\text{O}_3$ ):       | 0 a 0,3%      | 0,01 a 0,20%  | 0,01 a 0,15%     |
| Selenio (Se):                                            | $\leq 15$ ppm | $\leq 10$ ppm | 2 a 9 ppm        |
| Óxido de cobalto (p. ej., $\text{Co}_3\text{O}_4$ ):     | 5 a 60 ppm    | 10 a 50 ppm   | 12 a 35 ppm      |
| % de FeO (% en peso espectral):                          | $\leq 0,3$    | $\leq 0,25$   | 0,10 a 0,2       |
| Redox del vidrio ( $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): | $\geq 0,25$   | $\geq 0,27$   | $\geq 0,3$       |

Sin embargo, debe apreciarse que pequeñas cantidades de otros materiales (p. ej., adyuvantes de refinado, adyuvantes de fusión y/o impurezas) puedan estar presentes en el vidrio tal como cromo, manganeso, molibdeno, estaño, cloro, cinc, circonio, Si, azufre, flúor, litio y estroncio, sin apartarse del objeto u objetos y/o del objetivo u objetivos de la presente invención.

La parte de colorante mencionada anteriormente permite conseguir el color gris, manteniendo al mismo tiempo propiedades satisfactorias de comportamiento solar tales como la transmisión visible elevada acoplada a una transmisión IR y/o UV baja. Por lo tanto, se ha descubierto sorprendentemente en determinadas formas de realización ejemplificativas que el redox bastante elevado (es decir, redox del vidrio  $\geq 0,25$ , más preferentemente  $\geq 0,27$  aún más preferentemente  $\geq 0,3$ ) combinado con hierro total y opcionalmente una pequeña cantidad de erbio (p. ej.,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), Se y/o Co permite que se realice un vidrio de color gris con comportamiento solar satisfactorio sin necesidad de demasiado hierro total y/o erbio costoso.

En determinadas formas de realización ejemplificativas en la presente memoria, los vidrios pueden caracterizarse por una o más de las características ópticas indicadas a continuación cuando se miden a un espesor nominal entre 1 y 6 mm, más preferentemente entre aproximadamente 3 y 4 mm (pueden utilizarse aproximadamente 3 ó 4 mm para un espesor de referencia en determinadas formas de realización no limitativas a título de ejemplo). En la Tabla 8, los valores de color  $a^*$ ,  $b^*$  y  $L^*$  están de acuerdo con III. D65, observador 10 grados, como es conocido en la técnica.

TABLA 8

*Características ópticas ejemplificativas para el segundo conjunto de formas de realización*

| Característica                            | Preferida   | Más preferida | La más preferida |
|-------------------------------------------|-------------|---------------|------------------|
| Lta (transmitancia visible):              | $\geq 65\%$ | $\geq 70\%$   | $\geq 72\%$      |
| $\text{IR}_{\text{transmisión}}$ (IR, %): | $\leq 45\%$ | $\leq 35\%$   | $\leq 31\%$      |
| % de TS:                                  | $\leq 60\%$ | $\leq 55\%$   | $\leq 50\%$      |
| Longitud de onda ( $\lambda$ ) dominante: | 435-570 nm  | 470-555 nm    | 480-540 nm       |
| Pureza de excitación (Pe):                | $\leq 4,5$  | $\leq 3,0$    | $\leq 2,5$       |
| $a^*$ (III. D65, 10 grados):              | -4 a +4     | -3 a +2       | -3 a +1          |
| $b^*$ (III. D65, 10 grados):              | -4 a +4     | -3 a +2       | -2 a +1,5        |
| $L^*$ (III. D65, 10 grados):              | 80 a 95     | 84 a 91       | 85 a 90          |



## ES 2 283 869 T3

El color “gris” conseguido por los vidrios según un determinado segundo conjunto a título de ejemplo de formas de realización de la presente invención es en función de la longitud de onda dominante y de la pureza de excitación. El vidrio gris en la presente memoria tiene típicamente una longitud de onda dominante entre 435 nm y 570 nm, y una pureza de excitación (Pe) no superior a aproximadamente 4,5%.

Ejemplos 7 a 11

*Segundo conjunto de formas de realización*

Los vidrios de determinadas formas de realización ejemplificativas de la presente invención pueden fabricarse a partir de ingredientes del lote utilizando técnicas de fusión y refinado del vidrio bien conocidas una vez proporcionado el análisis anterior del vidrio final. Se realizaron fusiones de vidrio experimentales de 100 g en crisoles de platino utilizando un horno de fusión eléctrico estándar ajustado para composiciones de vidrio de sosa-cal-sílice, es decir, una temperatura de fusión de aproximadamente 1.500°C, un tiempo de fusión de aproximadamente 4 horas en medio de aire, una temperatura de recocido entre aproximadamente 620 y 680°C, un tiempo de recocido de aproximadamente 0,5 horas y un enfriamiento hasta la temperatura ambiente por inercia tras el apagado del horno de recocido. El vidrio se fundió en moldes de grafito, se recoció y se enfrió, a continuación se fundió y pulió para la evaluación visual y las mediciones espectrales. El redox del lote fue de +4 a +8 (el intervalo más amplio es de +2 a +15) para estas fusiones a título de ejemplo. Se añadió hierro en forma de rojo inglés para estos ejemplos, se utilizaron agentes de refinado convencionales de manera conocida. Se utilizó el siguiente lote de vidrio básico para los Ejemplos 7 a 11 en la presente memoria (nota: los ingredientes mencionados a continuación en el lote se añadirán hasta 100% en peso una vez se consideren los óxidos del mismo; de esta manera, no es necesario añadir materias primas hasta cien):

TABLA 9

*Vidrio básico para los Ejemplos 7 a 11*

| Ingrediente del lote para el vidrio básico | Partes en % en peso |
|--------------------------------------------|---------------------|
| arena                                      | 71,5                |
| carbonato sódico                           | 23,7                |
| dolomita                                   | 18,32               |
| caliza                                     | 6,1                 |

Además de los materiales de vidrio básicos anteriores, los vidrios finales de los diferentes Ejemplos 7 a 11 en la presente memoria comprendían las siguientes partes colorantes, respectivamente, en % en peso de vidrio total si no se indica de otro modo (algunos materiales están en ppm si se relacionan como tales). El redox en la tabla siguiente es el redox del vidrio, en oposición al redox del lote.

TABLA 10

*Partes colorantes de los Ejemplos 7 a 11*

| Mat./Propiedad                                            | Ej. 7  | Ej. 8  | Ej. 9  | Ej. 10 | Ej. 11 |
|-----------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| hierro total (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ):           | 0,6%   | 0,55 % | 0,50%  | 0,53%  | 0,48%  |
| óxido de erbio (p. ej., Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): | 0      | 0      | 0,01%  | 0,05%  | 0,1%   |
| selenio (Se):                                             | 8 ppm  | 3 ppm  | 5 ppm  | 4 ppm  | 5 ppm  |
| óxido de cobalto (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ):       | 30 ppm | 20 ppm | 19 ppm | 15 ppm | 19 ppm |
| % de FeO (espectral):                                     | 0,18   | 0,18   | 0,16   | 0,16   | 0,18   |
| Redox (FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ):              | 0,3    | 0,33   | 0,32   | 0,33   | 0,34   |

## ES 2 283 869 T3

Las características solares para estos vidrios a título de ejemplo a aproximadamente un espesor de 3,1 mm fueron las siguientes, donde  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  se midieron con respecto al observador III, D65, 10 grados:

TABLA 11

*Características solares de los Ejemplos 7 a 11*

| Propiedad                   | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 | Ej. 10 | Ej. 11 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Lta (trans. visible, %):    | 70,8  | 70,7  | 70,3  | 72,08  | 71     |
| % IR:                       | 25,4  | 26,1  | 29,1  | 24,06  | 26,2   |
| % TS:                       | 46,1  | 47,1  | 48,5  | 44,6   | 47,4   |
| $L^*$ :                     | 86,1  | 88,9  | 87,7  | 87,39  | 88,7   |
| $a^*$ :                     | -2,9  | -2,6  | -2    | -3,18  | -2,9   |
| $b^*$ :                     | 1,5   | 0,85  | 1,4   | -1,4   | -0,43  |
| Pureza de excit. (Pe%):     | 1,25  | 0,66  | 1,32  | 2,78   | 2,93   |
| Longitud de onda dom. (nm): | 514   | 513   | 538   | 488    | 493    |

Las expresiones utilizadas en la presente memoria son conocidas en la técnica del vidrio. Por ejemplo, transmitancia luminosa (Lta) (observador de 2 grados) se entiende en la técnica, y se utiliza en la presente memoria con su significado conocido. Esta expresión es conocida también como III. Una transmitancia visible (380 a 780 nanómetros inclusive) y sus mediciones se realizan según la publicación 15.2 (1986) de CIE). Las expresiones, y características, de la transmitancia de la luz ultravioleta (% de UV), de la transmitancia de energía infrarroja (% de IR), la longitud de onda dominante (DW) y la pureza de excitación (es decir, % de "pureza", o Pe) son también términos bien comprendidos en la técnica, como lo son sus técnicas de medición. Dichas expresiones se utilizan en la presente memoria, según su significado bien conocidos, p. ej., véase la patente US n° 5.308.805. En particular, la transmitancia del ultravioleta (% de UV) se mide en la presente memoria utilizando Parry Moon Air Mass = 2 (300 a 400 nm inclusive, se integra utilizando la regla de Simpson a intervalos de 10 nm). La transmitancia del IR se mide convencionalmente utilizando la regla de Simpson y Parry Moon Air Mass = 2 en el intervalo de longitud de onda 800 a 2100 nm inclusive, a intervalos de 50 nm. La longitud de onda dominante (DW) se calcula y se mide convencionalmente según la publicación 15.2 (1986) de CIE susodicha y ASTM: E 308-90. La expresión "longitud de onda dominante" incluye tanto la longitud de onda existente medida como, cuando sea aplicable, su complemento calculado. La pureza de excitación (Pe o % de "pureza") se mide convencionalmente según la publicación 15.2 (1986) de CIE y ASTM: E 308-90.

Una vez proporcionada la exposición anterior muchas otras características, modificaciones y mejoras resultarán evidentes para un experto en la materia. Dichas características, modificaciones y mejoras se considera por consiguiente que forman parte de la presente invención, cuyo alcance debe ser determinado por las reivindicaciones siguientes.

## REIVINDICACIONES

1. Vidrio gris que comprende:

una parte de vidrio básico con un espesor de 1 a 6 mm, que comprende

|  | Ingrediente                    | peso, %  |
|--|--------------------------------|----------|
|  | SiO <sub>2</sub>               | 67 - 75% |
|  | Na <sub>2</sub> O              | 10 - 20% |
|  | CaO                            | 5 - 15%  |
|  | MgO                            | 0 - 7%   |
|  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 - 7%   |
|  | K <sub>2</sub> O               | 0 - 7%   |

y una parte de colorante que comprende:

|  |                                                               |              |
|--|---------------------------------------------------------------|--------------|
|  | hierro total (expresado como Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0,05 a 0,35% |
|  | óxido de erbio                                                | 0,05 a 0,25% |
|  | selenio (Se)                                                  | ≤ 15 ppm     |
|  | óxido de cobalto                                              | 5 a 60 ppm   |

en el que el vidrio gris presenta un índice redox (FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de por lo menos 0,35, una transmitancia visible (Lta) de por lo menos 65%, una longitud de onda dominante en el intervalo de 435 nm a 570 nm, y una pureza de excitación (Pe) no superior al 4,5%.

2. Vidrio según la reivindicación 1, en el que el vidrio tiene una longitud de onda dominante en el espectro entre 470 nm y 555 nm, y una pureza de excitación (Pe) no superior al 3,0%.

3. Vidrio según la reivindicación 2, en el que dicha longitud de onda dominante y pureza de excitación se miden a un espesor nominal del vidrio de cualquier parte de 3 mm a 4 mm, y en el que el vidrio tiene una longitud de onda dominante en el intervalo entre 480 nm y 520 nm, y una pureza de excitación (Pe) no superior al 2,5%.

4. Vidrio según la reivindicación 1, en el que el vidrio está sustancialmente exento de por lo menos tres de entre cerio, níquel, titanio y cromo.

5. Vidrio según la reivindicación 1, en el que el vidrio presenta un redox (FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de por lo menos 0,40.

6. Vidrio según la reivindicación 1, en el que el vidrio presenta un redox (FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de por lo menos 0,46.

7. Vidrio según la reivindicación 1, en el que dicha parte de colorante comprende:

|  |                                                               |              |
|--|---------------------------------------------------------------|--------------|
|  | hierro total (expresado como Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0,05 a 0,29% |
|  | óxido de erbio                                                | 0,05 a 0,25% |
|  | selenio (Se)                                                  | 2 a 7 ppm    |
|  | cobalto u óxido de cobalto                                    | 12 a 50 ppm  |

8. Vidrio según la reivindicación 1, en el que el vidrio presenta una transmisión visible Lta de por lo menos aproximadamente el 70%.

## ES 2 283 869 T3

9. Vidrio según la reivindicación 1, en el que dicha parte de colorante comprende:

|                                                        |              |
|--------------------------------------------------------|--------------|
| hierro total (expresado como $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) | 0,10 a 0,29% |
| óxido de erbio                                         | 0,10 a 0,20% |
| selenio (Se)                                           | 2 a 7 ppm    |
| cobalto u óxido de cobalto                             | 15 a 35 ppm  |

10. Vidrio según la reivindicación 1, en el que el vidrio presenta un % de transmisión de IR no superior al 50%.

11. Vidrio según la reivindicación 1, en el que el vidrio presenta un % de transmisión de IR no superior al 47% y un % de TS del 45 al 60%.

12. Vidrio según la reivindicación 1, en el que el vidrio presenta un color **caracterizado** de la manera siguiente cuando se mide según III. D65, observador 10 grados:

$a^*$  de -2 a +1

$b^*$  de -2 a +2

$L^*$  de 80 a 95.

13. Vidrio según la reivindicación 1, en el que dicha parte de colorante está constituida esencialmente por:

|                                                        |               |
|--------------------------------------------------------|---------------|
| hierro total (expresado como $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) | 0,05 a 0,29%  |
| óxido de erbio                                         | 0,05 a 0,25%  |
| selenio (Se)                                           | $\leq 15$ ppm |
| cobalto u óxido de cobalto                             | 12 a 50 ppm   |

14. Vidrio según la reivindicación 1, en el que dicha parte de colorante está constituida esencialmente por:

|                                                        |              |
|--------------------------------------------------------|--------------|
| hierro total (expresado como $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) | 0,10 a 0,28% |
| óxido de erbio                                         | 0,10 a 0,20% |
| selenio (Se)                                           | $\leq 8$ ppm |
| cobalto u óxido de cobalto                             | 15 a 35 ppm  |