



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 870**

51 Int. Cl.:
C03C 17/00 (2006.01)
C03C 17/28 (2006.01)
C03C 17/30 (2006.01)
B32B 17/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **98944642 .2**
96 Fecha de presentación : **01.09.1998**
97 Número de publicación de la solicitud: **0939747**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.1999**

54 Título: **Fortalecimiento de vidrio plano mediante revestimiento de borde.**

30 Prioridad: **08.09.1997 US 58273 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2011

73 Titular/es: **ARKEMA Inc.**
2000 Market Street
Philadelphia, Pennsylvania 19103-3222, US

72 Inventor/es: **Papanu, Victor, Dennis;**
Carson, Stephen, William y
Schwartz, Scott, Jay

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 358 870 T3

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

DESCRIPCIÓN

Fortalecimiento de vidrio plano mediante revestimiento de borde

ANTECEDENTES

- 5 La presente invención proporciona un método de fortalecimiento de sustratos de óxido frágiles planos (por ejemplo, vidrio de ventana) que se han debilitado por desperfectos en la superficie tales como cuando el vidrio se corta mediante ralladura y rotura. Se conocen revestimientos para reparar desperfectos en la superficie en vidrios y por consiguiente para refortalecer el vidrio hacia la resistencia del vidrio sin desperfectos. Composiciones fortalecedoras particularmente útiles son soluciones acuosas que contienen composiciones basadas en silano especialmente siloxano reticulado polimerizado. La presente invención se refiere a un método de fortalecimiento o de restablecimiento de la resistencia para el vidrio plano cortado y al artículo de vidrio plano refortalecido resultante.
- 10 Los artículos fabricados a partir de materiales frágiles, tales como cristales de ventana de vidrio, tienen en general una resistencia a la tracción sustancialmente menor que la predicha. Este debilitamiento puede ser el resultado de factores tales como imperfecciones en el artículo o pequeñas cantidades de impurezas en el cuerpo o bien en la superficie del artículo. Históricamente, se pueden usar muchos tipos de tratamientos de superficie de material frágil para proteger la superficie de la abrasión, del daño y para proporcionar una pequeña medida de apoyo para los artículos frágiles.
- 15 El vidrio es intrínsecamente uno de los materiales más fuertes conocidos por el hombre. Teóricamente, los vidrios de silicatos estándar pueden soportar tensiones tan altas como de 14 a 20 gigapascales (de 2 a 3 millones de libras por pulgada cuadrada (psi)). En la práctica, sin embargo, las resistencias obtenidas normalmente son del orden de 70 megapascales (MPa), aproximadamente de 10.000 psi.
- 20 La explicación de esta discrepancia entre los valores predichos y los medidos es la existencia de grietas o desperfectos en la superficie. Estos desperfectos fracturan esencialmente la red de siloxano (Si-O-Si), que es el esqueleto del vidrio. Este punto de daño en el vidrio se convierte en el punto focal de las fuerzas en el vidrio y actúa concentrando la fuerza y provocando un fallo catastrófico del artículo de vidrio, normalmente con resistencias mucho menores de lo esperado.
- 25 Los investigadores han buscado durante mucho tiempo un medio para mitigar los problemas de resistencia del vidrio. Muchas modificaciones del método de formación y manipulación de los artículos de vidrio han conducido a incrementos insatisfactorios en la resistencia ya que estos procedimientos de manipulación modificados todavía provocan algunos desperfectos en los artículos de vidrio. Por esta razón, es un objetivo de los investigadores reducir el efecto de desperfectos después de que se formen inevitablemente sobre el objeto.
- 30 Algunas estrategias para mejorar la resistencia del vidrio incluyen el documento US-A-4859636 en el que los iones metálicos en el vidrio se intercambian con iones de un radio más grande para desarrollar una tensión compresiva de superficie. El documento US-A-3743491 también se refiere a un tratamiento protector de superficie. El documento US-A-4891241 se refiere al fortalecimiento de superficies de vidrio con la aplicación y cura de agentes de acoplamiento de silano junto con compuestos de acrililo y metacrililo. La combinación es esencial.
- 35 Aunque las patentes descritas anteriormente proporcionen cada una alguna mejora en la resistencia del vidrio así tratado, no están exentas de defectos. Algunos de estos tratamientos requieren tiempos mayores de los disponibles durante la fabricación, necesitando un procesamiento fuera de línea. También hay preocupaciones relacionadas con la salud y la seguridad del trabajador. En particular, el uso y la manipulación de disolventes orgánicos, así como de los compuestos de acrilato y metacrilato, son una preocupación de salud y seguridad para el fabricante.
- 40 El vidrio plano se produce comercialmente mediante un método de flotación que produce una lámina continua ancha de vidrio. El vidrio plano a menudo se corta en tamaños más útiles. El método de corte introduce desperfectos en el vidrio. Las piezas de vidrio plano cortadas a menudo se tratan con calor para suavizar y reparar tales desperfectos. El termotratamiento, o el recocido, es un método caro.
- 45 Composiciones para fortalecer sustratos de óxido frágiles, en particular vidrio, se dan a conocer en las patentes estadounidenses 5.567.235 y 5.486.693 y en la tesis de licenciatura, Alfred University, New York, "Glass Strengthening Via Silane Coupling-Agent Coatings", R. Bennett (Feb., 1989) y en las referencias citadas en las referencias anteriormente mencionadas. Sin embargo, estas referencias no enseñan la aplicación selectiva de la composición de fortalecimiento en el borde de los artículos planos para lograr una mejora tan buena o mejor de la resistencia como con la aplicación de la composición de fortalecimiento tanto en los bordes como en las superficies principales planas del artículo.
- 50 El documento US-A-4076863 describe un método para prevenir una disminución en la resistencia al impacto de las lentes oftálmicas cuando se fabrican a partir de blancos de lentes oftálmicas. La superficie total de un blanco de lente, a partir del que se corta la lente, se fortalece químicamente mediante inmersión en sal de metal alcalino fundida. Sin embargo, si se corta el blanco con la forma para su estructuración se expone una superficie de borde sin tratar y se reduce la resistencia al impacto. La aplicación de una composición de resina de fortalecimiento en los bordes cortados
- 55 mejora la disminución en la resistencia al impacto.

El documento US-A-5585188 (WO-A-95/00451) describe la fabricación de un cristal fortalecido, por ejemplo para el sector aeronáutico, que comprende una o más capas de vidrio endurecido químicamente. Para proteger los bordes frente a impactos se adhiere una tira elastomérica preformada, por ejemplo de poliuretano, alrededor de la cara del borde usado adhesivo tal como película acrílica.

- 5 El documento RU 2035175 describe un revestimiento protector para vidrio en láminas basado en una composición adhesiva de epóxido que contiene una carga mineral y partículas elásticas.

El documento EP-A-0204348 describe marcos de sellado elastoméricos para los bordes de sustratos de vidrio tales como ventanas de vehículos, y el uso de agentes que contienen epoxi para mejorar su adhesión.

- 10 La presente invención proporciona un método de fortalecimiento de un artículo de óxido frágil tal como se define en la reivindicación 1, y un artículo de óxido frágil fortalecido tal como se define en la reivindicación 16.

- 15 Se proporciona un método de fortalecimiento de piezas de vidrio plano tratando esencialmente sólo los bordes del vidrio y sin tratar la mayor parte de las superficies planas grandes del vidrio. En primer lugar, el uno o más bordes del vidrio plano se revisten con una composición de fortalecimiento de vidrio (por ejemplo, una solución acuosa que contiene un compuesto de fortalecimiento de vidrio basado en silano) sin revestir una parte significativa de las superficies principales planas, seguido de curado para lograr un fortalecimiento máximo. La resistencia resultante del vidrio de borde revestido está sustancialmente mejorada en comparación con la resistencia del vidrio antes de que se revista y sorprendentemente el vidrio de borde tratado es tan fuerte o más que el vidrio que tiene tanto el borde como las superficies planas grandes revestidas con el revestimiento idéntico. También se proporcionan un artículo de vidrio plano de borde recubierto y una ventana que contiene tal artículo de vidrio fortalecido como cristal de ventana.

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Las figuras muestran vidrio plano fortalecido de borde revestido y las pruebas de vidrio plano fortalecido. La figura 1 es una vista en perspectiva de vidrio plano en el aparato de prueba. La figura 2 es una vista en elevación de la pieza de vidrio sin carga en el aparato de prueba, mientras que la figura 3 muestra la flexión de la muestra de vidrio con carga.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 25 La invención se describe en la presente memoria descriptiva principalmente en función del vidrio como el sustrato que se fortalece mediante revestimiento de borde con una composición de fortalecimiento de vidrio. Sin embargo, el vidrio sólo es un ejemplo de un sustrato de óxido frágil que se puede fortalecer. Los artículos planos se pueden fabricar con cualquier material de óxido frágil tal como óxidos de aluminio o aluminatos, óxidos de silicio o silicatos, óxidos de titanio o titanatos, germanatos. En general, las piezas planas o planares de tales sustratos de óxido frágiles se pueden fortalecer con el tratamiento del borde de la presente invención y se consideran equivalentes a los sustratos de vidrio en la práctica de la invención. Aunque la invención descrita en la presente memoria descriptiva se explica para vidrio, se puede aplicar la misma teoría a cualquier material de óxido frágil que no demuestre deformación plástica significativa antes del fallo. Todos estos materiales de óxido frágiles se consideran sustratos equivalentes para el refortalecimiento mediante revestimiento de borde tal como se da a conocer en la presente memoria descriptiva. Por consiguiente, el término "vidrio" tal como se usa en la presente memoria descriptiva incluye todos estos sustratos de óxido frágiles equivalentes. La selección de la composición de fortalecimiento específica dependerá de la composición del sustrato de óxido frágil.

- 30 La conformación de un artículo típico que se puede fortalecer mediante tratamiento de borde de acuerdo con la presente invención normalmente es plana. Sin embargo, la esencia de la conformación de un artículo cuya resistencia se puede mejorar mediante el tratamiento de borde de la presente invención es una conformación que tenga al menos dos superficies principales que sean generalmente paralelas y al menos una superficie secundaria, con cada superficie principal conectada a al menos una superficie secundaria. La superficie secundaria funciona como un borde y la razón del área de las superficies principales con respecto al área de la superficie o superficies secundarias es al menos de 10 y normalmente mayor de 100. Normalmente, tales artículos son en general planos o planares tales como un cristal de ventana. Sin embargo, algunas conformaciones que tienen una curvatura significativa poseen la esencia de la conformación de un artículo cuya resistencia está mejorada mediante el tratamiento de borde de la presente invención. El término "generalmente paralelas" en la definición anterior no excluye la ausencia de curvatura para las superficies principales, sino que sólo requiere que las superficies estén apartadas a la misma distancia a lo largo de la mayor parte del artículo. Por consiguiente, se necesita que tales superficies generalmente paralelas no sean planas. Un ejemplo de un artículo curvado que tiene superficies principales generalmente paralelas como término que se usa en la presente memoria descriptiva y una superficie de borde o secundaria con una razón de área de superficie de principal a secundaria mayor de 10 es una conformación cilíndrica tal como un componente de vidrio de una bombilla fluorescente de tubo típica. El componente de vidrio de una bombilla incandescente típica es otro ejemplo de una conformación curvada siendo las superficies interiores y exteriores las superficies principales que están apartadas aproximadamente a la misma distancia a lo largo de la mayor parte del artículo (espesor razonablemente uniforme y por lo tanto generalmente paralelo) y con una superficie de borde o secundaria normalmente en la proximidad en donde se conecta el vidrio con la base de rosca de metal. Un cristal de ventana conformado rectangularmente es un ejemplo de artículo

que tiene dos de estas superficies principales y cuatro superficies secundarias mientras que un cristal de ventana conformado circular o elípticamente tiene dos de estas superficies principales y sólo una superficie de borde secundaria.

Un artículo generalmente planar se representa en la figura 1 como el elemento 12. Es típico de un artículo plano que tiene superficies generalmente paralelas, es decir, una superficie opuesta a la 18, que son de un orden de magnitud más grande que las superficies de borde del artículo (por ejemplo, 6) y la distancia entre las superficies generalmente paralelas sigue siendo aproximadamente la misma durante la mayor parte del artículo. El vidrio de ventana es el artículo de óxido frágil más común que es generalmente planar, teniendo sus superficies principales un área mucho mayor que el área de borde. Todo lo que se requiere es que el artículo tenga dos superficies generalmente paralelas significativamente más grandes (mayores de 10 veces más grandes) que las superficies de borde. Los artículos curvados tales como los cristales de ventana curvados y los parabrisas de automóviles y otros vidrios de ventana tienen superficies generalmente paralelas, grandes, y son artículos adecuados para fortalecer de acuerdo con la presente invención. Algunos artículos sólo tienen la superficie de borde o secundaria tal como un cristal de ventana circular o elíptico o el componente de vidrio de una bombilla incandescente, pero todos tienen al menos dos superficies principales con cada superficie principal conectada al menos a una superficie secundaria.

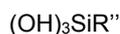
15 Composiciones de fortalecimiento de vidrio

Cualquier composición adecuada para fortalecer el vidrio revistiendo el vidrio con la composición es adecuado para su uso en la presente invención. Tales composiciones pueden refortalecer un artículo de óxido frágil después de que se haya cortado o bien dañado o haya sufrido desperfectos en al menos un 20% en comparación con la resistencia del artículo con desperfectos o cortado antes de que se refortalezca. Tales composiciones son conocidas por los expertos en la técnica. Se prefieren las composiciones basadas en silano, especialmente las composiciones basadas en silano acuosas. La patente de los EE.UU. 5.476.692 da a conocer una mezcla para fortalecer el vidrio que contiene un silano y una resina, a la que debe hacerse referencia por sus enseñanzas sobre las composiciones adecuadas de fortalecimiento de vidrio. Composiciones de fortalecimiento de vidrio basadas en silano preferidas se dan a conocer en la patente de los EE.UU. 5.567.235, a la que debe hacerse referencia.

También son adecuadas composiciones de fortalecimiento distintas de las composiciones basadas en silano. Las soluciones que contienen aminoplastos tales como el producto de reacción de un compuesto que contiene al menos dos grupos amino que reaccionaron con un compuesto que contiene un grupo aldehído y un compuesto que contiene un grupo hidroxilo son adecuadas para fortalecer el vidrio. Por ejemplo, una solución acuosa de monómeros de melamina-formaldehído condensada con metanol se puede revestir sobre el borde de un vidrio plano y curar para fortalecer el vidrio tal como CYMEL® 385, (melamina-formaldehído metilado al ~80%, de Cytec Industries) o Resimene® 717. Productos químicos de fortalecimiento adicionales incluyen Vestigon® BF 1530 (trímero de diisocianato isoferona bloqueada ε-caprolactama, disponible de Hüls AG), Jeffamine® T-403 (una poliamina disponible de Texaco Chemical Co), APS (4-aminofenilsulfona, disponible de Aldrich Chemical Co.), Epon® 825 (una resina epoxi disponible de Shell Chemical Co.). Algunas están comercialmente disponibles como soluciones diluidas que se pueden aplicar a los bordes y curar térmicamente hasta una película condensada. Aunque algunas de las formulaciones comercialmente disponibles son acuosas, también se pueden usar formulaciones no acuosas.

También se pueden usar soluciones no acuosas de isocianatos bloqueados por sí mismas o con poliaminas o polioles para fortalecer el vidrio aplicándolas y curándolas térmicamente sobre los bordes de las muestras de vidrio. También se han demostrado formulaciones de epoxis. La patente de los EE.UU. 4.891.241 también da a conocer composiciones de fortalecimiento de vidrio adecuadas para su uso en la presente invención. Los poliácridatos reticulados descritos en esa invención se obtienen tanto por curado térmico como ultravioleta.

Las composiciones de fortalecimiento preferidas son composiciones basadas en silano hidrolizadas en la solución acuosa con el resto hidrolizado que tiene la fórmula siguiente:



en el que R'' es un grupo organofuncional que se puede hidrolizar o no adicionalmente en la solución acuosa. Este grupo organofuncional puede incluir residuos de silanos hidrolizables. La selección de R'' se basa además en el requerimiento de que la solución acuosa resultante que contiene la composición basada en silano hidrolizada después de que se revista y se cure sobre el sustrato de óxido frágil imparte una resistencia sustancialmente mejorada al sustrato de óxido frágil.

La composición basada en silano hidrolizada, por ejemplo se puede seleccionar del grupo que consta de metacril-oxipropiltrimetoxisilano (MPTMO), glicidoxipropil-trimetoxisilano (GPTMO), viniltrimetoxisilano (VTMO), 2-(3,4-epoxiclohexil)etiltrimetoxisilano (CETMO), metiltrimetoxisilano (MTMO), 3,3-dimetoxipropil-trimetoxisilano (DPTMO), 5,6-epoxihexiltrimetoxisilano (EHTMO), amida del ácido N-(trimetoxisililpropil)-maleico, 3-ureidopropiltrimetoxisilano (UPTMO), 1,2-bis(trimetoxisilil)etano (BTMOE), 1,2-bis(3-trimetoxisililpropoxi)etano (BTMOPE), formas hidrolizadas de las mismas y mezclas de las mismas.

Por consiguiente, ejemplos preferidos de las composiciones basadas en silano hidrolizadas incluyen glicidoxipropiltrimetoxisilano hidrolizado, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano hidrolizado, 3-ureidopropil-trimetoxisilano hidrolizado y 3,3-dimetoxipropil-trimetoxisilano hidrolizado.

5 El revestimiento aplicado al sustrato de óxido frágil también puede ser una mezcla tal como una mezcla de una o más composiciones basadas en silano. Generalmente, las composiciones basadas en silano usadas en una mezcla se pueden añadir en cualquier proporción. Además, cualquiera de las composiciones descritas en la presente memoria descriptiva se puede usar sola para mejorar sustancialmente la resistencia de un sustrato de óxido frágil.

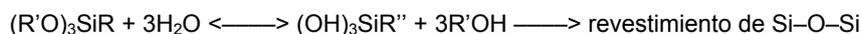
10 A menos que se establezca de otro modo, las composiciones basadas en silano proporcionadas como ejemplos específicos están comercialmente disponibles a partir de una o más de las fuentes siguientes, OSi Specialties, Dow Corning, Huls America y PCR, Inc.

15 Aunque los revestimientos pueden ser mezclas de una o más composiciones basadas en silano hidrolizadas, se pueden aplicar revestimientos separados de composiciones basadas en silano hidrolizadas a una superficie de un sustrato de óxido frágil. Por ejemplo, se puede aplicar un revestimiento de CETMO a una superficie de un sustrato de óxido frágil y luego, mientras el revestimiento de CETMO aún está húmedo o seco o después de curar el primer revestimiento, se puede aplicar un segundo revestimiento, otro revestimiento de CETMO o un revestimiento diferente (por ejemplo, MPTMO).

20 De esta manera se puede aplicar cualquier número de tales revestimientos separados consecutivos. Además, de esta manera se puede aplicar un tensioactivo, concretamente, revistiendo una superficie de óxido frágil con un tensioactivo antes de que se revista la superficie con una composición/composiciones basada(s) en silano hidrolizada(s). Incluso revestimientos como los del documento US 4.891.241 se pueden aplicar después de aplicar un revestimiento de acuerdo con la presente invención.

25 Cuando se usan composiciones basadas en silano en el método de la presente invención pueden estar presentes en la solución acuosa en una concentración promedio de desde aproximadamente un 1% hasta aproximadamente un 99% en peso en agua o solución acuosa, preferiblemente desde aproximadamente un 1% hasta aproximadamente un 50% y lo más preferiblemente desde aproximadamente un 5% hasta aproximadamente un 30%.

El esquema de reacción siguiente expone las dos reacciones que se cree que se producen en la preparación y aplicación de la solución acuosa que contiene la composición basada en silano hidrolizada.



30 En esta reacción, el trialcóxisilano reacciona en agua para formar el trisilanol en solución. Luego, el trisilanol en solución se condensa para formar oligómeros y se puede polimerizar adicionalmente en revestimiento de siloxano reticulado (Si-O-Si) sobre el curado. El revestimiento de siloxano (Si-O-Si) contiene generalmente un sustituyente(s) orgánico(s) tal(es) el/los grupo(s) R''.

En este esquema de reacción, R'O puede ser cualquier grupo que sea hidrolizable. Los grupos R' siguientes cumplen



mejor este criterio; -CH₃, -C₂H₅ y -C(=O)CH₃. Sin embargo, otros grupos que cumplen este criterio son bien conocidos por los expertos en la técnica.

35 El R es un grupo organofuncional que se puede hidrolizar durante la reacción de hidrólisis para formar el grupo R''. Este grupo organofuncional puede ser un residuo de un silano hidrolizable. Tras la reacción de hidrólisis y el grupo R contiene grupos hidrolizables, el grupo R'' contiene al menos un grupo hidroxilo (OH). Si el grupo R no es hidrolizable, entonces R y R'' serían los mismos, por ejemplo, cuando R es vinilo o metilo. En general, el grupo R en el anterior esquema de reacción se selecciona preferiblemente de modo que las composiciones basadas en silano proporcionen el equilibrio apropiado entre la resistencia mejorada o restablecida y la estabilidad de la solución. Por consiguiente, ejemplos preferidos del grupo R incluyen glicidoxipropilo, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo y 3,3-dimetoxipropilo. Además, ejemplo preferidos del grupo R'' serían versiones hidrolizadas de estos compuestos de R preferidos.

45 El esquema de reacción descrito anteriormente no pretende de ningún modo limitar la manera en la que se prepara la solución acuosa que contiene la composición basada en silano. En lugar de comenzar con trialcóxisilanos, se puede comenzar simplemente con cualquier silano hidrolizable. Por ejemplo, haluro silanos tales como triclorosilanos sustituidos.

50 Tal como se indicó anteriormente, tras la hidrólisis, el grupo R puede llegar a contener hidroxilo (OH) como el grupo R''. Por ejemplo, CETMO y GPTMO que tienen ambos un anillo epoxi en el grupo R, tras la hidrólisis en la solución acuosa, darán como resultado un grupo dihidroxi por la apertura del anillo epóxido. Por tanto, el grupo R'' tiene un equilibrio de propiedades hidrófilas (proporcionadas por los grupos OH) e hidrófobas. Las propiedades hidrófilas en el grupo R'' mejoran particularmente la resistencia.

- Se puede añadir un tensioactivo a la composición de fortalecimiento para mejorar la cobertura de la superficie de borde de sustrato de óxido frágil lo que da como resultado un fortalecimiento mayor del sustrato de óxido frágil. Generalmente, sólo se añade una pequeña cantidad de tensioactivo para permitir que el revestimiento se extienda más eficazmente sobre el sustrato de óxido frágil. Los tensioactivos no iónicos han sido especialmente útiles en este respecto. Un ejemplo de un tensioactivo de este tipo es Triton X-102 comercialmente disponible (obtenido de Union Carbide) que es octilfenoxipolietoxietanol. Generalmente, se puede añadir desde aproximadamente un 0,001% en peso hasta aproximadamente un 1,0% en peso (basado en el peso total de la solución) de un tensioactivo. Preferiblemente, se añade desde aproximadamente un 0,01% en peso hasta aproximadamente un 0,05% en peso (basado en el peso total de la solución) de un tensioactivo.
- 5
- 10 Para sustratos de óxido frágiles que contienen silicio distintos del vidrio, las composiciones de fortalecimiento que contienen silano dadas a conocer anteriormente para fortalecer el vidrio pueden ser adecuadas.

Aditivos para composiciones de revestimiento

- Los expertos en la técnica se darán cuenta de que se pueden añadir otros compuestos a la composición de fortalecimiento para mejorar la cobertura, por ejemplo, la humidificación para soluciones acuosas, para proporcionar otros efectos tales como la estabilidad U.V., la estabilidad hidrolítica o para el control de propiedades reológicas tales como la lubricidad de superficie.
- 15

- Para las composiciones basadas en silano acuosas preferidas, el pH de la solución acuosa generalmente se ajusta en el intervalo de desde aproximadamente 1,5 a aproximadamente 11 ajustándose normalmente el pH en el intervalo preferido de desde aproximadamente 2 a aproximadamente 4 debido a que se ha mostrado durante las pruebas que las soluciones acuosas son más estables en este intervalo de pH. Generalmente, el pH de las soluciones acuosas que contienen las composiciones basadas en silano hidrolizadas se ajusta basándose en el grupo R" seleccionado. Se puede ajustar el pH de las soluciones acuosas hasta el pH deseado mediante la adición de un compuesto ácido o básico.
- 20

- Se puede influir en la solución acuosa que contiene la composición basada en silano hidrolizada mediante el envejecimiento, lo que eventualmente puede dar como resultado una disminución en la cantidad de mejora del fortalecimiento del sustrato de óxido frágil. De manera interesante, un ligero envejecimiento, en ciertas circunstancias, puede ser beneficioso; por ejemplo, la realización de una solución de GPTMO acuoso mejora con el envejecimiento, por ejemplo, de 1 a aproximadamente 30 días. Sin embargo, con un envejecimiento sustancialmente adicional, por ejemplo, mayor de aproximadamente 100 días, se produce una disminución eventual en las propiedades. El periodo de almacenamiento de las soluciones acuosas que contienen las composiciones basadas en silano hidrolizadas se ajusta basándose en el grupo R" seleccionado. Por ejemplo, con respecto a una solución acuosa en la que la composición basada en silano hidrolizada es CETMO hidrolizado, es posible un periodo de almacenamiento de al menos 100 días sin un efecto apreciable sobre la capacidad de mejorar sustancialmente la resistencia del sustrato de óxido frágil.
- 25
- 30

Aplicación de composiciones de fortalecimiento

- La composición de fortalecimiento se puede revestir sobre uno o más de los bordes del sustrato mediante pulverizado, goteo, inmersión, pintado o cualquier otra técnica adecuada para la aplicación de líquidos, vapores o aerosoles. Preferiblemente, la composición de fortalecimiento se aplica pintando o aplicando con brocha en el borde del sustrato plano.
- 35

Se puede aplicar el revestimiento directamente sobre cualquier superficie de borde.

- Normalmente, en la producción de ventanas, los cristales de vidrio de tamaño adecuado se cortan a partir de piezas más grandes. Este corte a menudo se lleva a cabo rayando y rompiendo la pieza más grande en los tamaños deseados. Un cristal de ventana destinado a fines residenciales puede tener bordes con un espesor en el intervalo de desde 2 mm a 10 mm y tener superficies planas generalmente paralelas o principales de desde 100 cm² hasta más de varios metros cuadrados. Los cristales de ventana industriales o comerciales a menudo son más gruesos que las ventanas residenciales, por ejemplo, más de 10 mm pero rara vez más de 2 centímetros de grosor. Independientemente del espesor, el área de las superficies principales es de al menos 10 y normalmente varios cientos de veces más grande que el área de los bordes. La aplicación de la composición de fortalecimiento en un borde debería realizarse después de que se haya cortado ese borde para la conformación o el dimensionamiento del artículo de vidrio. Además, deberían revestirse sólo los bordes con un recubrimiento directo del revestimiento sobre las superficies planas. El área de las superficies planas cubierta con la composición de fortalecimiento debería ser menor del 10% del área de superficie plana. Se considera equivalente revestir menos de un 10% del área de las superficies principales si está revestida más de un 10% del área y se retira el revestimiento de al menos un 90% del área de las superficies principales antes de que se cure el revestimiento.
- 40
- 45
- 50

- Se puede aplicar la composición de fortalecimiento a temperaturas por debajo de la temperatura de reblandecimiento o de recocido del artículo o sustrato de vidrio. Generalmente se aplica a o próxima a la temperatura ambiente. Se prefiere una temperatura de superficie de vidrio (de óxido frágil) de desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 200°C, y lo más preferido es una temperatura de superficie de desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 30°C.
- 55

Curado de composición de fortalecimiento

Después de que se revista el borde a tratar con la composición de fortalecimiento, debe curarse el revestimiento para la mayor parte de las composiciones, especialmente las soluciones acuosas que contienen las composiciones basadas en silano. Simplemente un secado es adecuado para algunas composiciones de fortalecimiento. Se puede producir reticulación u otras reacciones durante el curado. Se puede usar un secado o curado acelerado como en una unidad de curado, tal como un horno de curado, para elevar la temperatura de superficie del borde revestido. El tiempo de curado depende de la química de la composición de fortalecimiento y de la temperatura de la cura. Generalmente, se usa un intervalo de temperatura de curado de 100 – 300°C. Se prefiere una temperatura de curado de aproximadamente 230°C. Ciertamente, es posible un curado efectivo con temperaturas de superficie menores de 230°C con ciertos revestimientos basados en silano tales como con BTMOE. Una vez se obtiene la temperatura de superficie de curado, el curado efectivo se produce rápidamente. Para composiciones de fortalecimiento basadas en silano, se puede mantener la temperatura de superficie a aproximadamente 230°C durante aproximadamente 30 segundos. Es necesario que las temperaturas usadas durante el curado sean suficientemente altas para permitir la formación del revestimiento sin oscurecer el revestimiento. El intervalo de temperaturas para el curado efectivo se basa, en parte, en el grupo R'' seleccionado. Por ejemplo, para CETMO hidrolizado, generalmente, temperaturas por debajo de aproximadamente 200°C proporcionan resultados poco rentables y temperaturas por encima de aproximadamente 350°C dan como resultado la carbonización del revestimiento.

La etapa de cura en el método de la presente invención se puede efectuar mediante la aplicación de energía de cualquier fuente en una magnitud suficiente para retirar, por ejemplo, agua u otros productos de reacción que no son de revestimiento, del revestimiento del sustrato de óxido frágil tratado y para promover cualquier reacción de curado asociada con la química de la composición de fortalecimiento. La etapa de curado, siendo una función combinada de energía y tiempo, puede incluir una baja magnitud de energía durante un tiempo relativamente largo, o lo opuesto, una aplicación de una alta magnitud de energía limitada, tal como se indicó anteriormente en la presente memoria descriptiva, durante un periodo de tiempo relativamente corto. Ejemplos de tales fuentes de energía pueden incluir microondas, infrarrojos, ultravioleta (UV), irradiación o exposición al ambiente o a temperaturas elevadas, tales como en un horno de calentamiento de gas o eléctrico, a, por encima de o por debajo de la presión atmosférica, o una combinación de tales condiciones.

Otros revestimientos

Se pueden aplicar revestimientos adicionales en la parte superior de la capa de fortalecimiento de borde para impartir propiedades adicionales. La composición de fortalecimiento curada preferida tiene algo de resistencia a la humedad y al agua. Si se desea una resistencia al agua mayor de la que posee el revestimiento de fortalecimiento curado, se puede aplicar un revestimiento o revestimientos adicionales en la parte superior de la capa o del revestimiento de fortalecimiento. El borde revestido con la composición de fortalecimiento también se puede revestir por encima si se desea con capas adicionales para mejorar la resistencia al impacto o para potenciar otras propiedades. Se puede añadir una capa superior para proporcionar resistencia a la abrasión o para proporcionar resistencia al impacto como un revestimiento en la parte superior del revestimiento de fortalecimiento. La patente de los EE.UU. 3.743.491 da a conocer tales revestimientos.

Prueba de resistencia

Resistencia, tal como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere a la carga máxima que puede resistir una muestra antes del fallo catastrófico (y de la destrucción del artículo). Existen numerosos métodos para medir la resistencia de fallo dependiente de la geometría de la muestra y de la aplicación en el artículo. Estos incluyen resistencia a la flexión, a la carga vertical, resistencia con anillos concéntricos y prueba de impacto. El método de la presente invención realmente fortalece el sustrato de óxido frágil. Tal como se establece en los antecedentes, teóricamente, todos los sustratos de óxido frágiles, especialmente el vidrio, se dañan de alguna manera con desperfectos muy pequeños. Ya que teóricamente los sustratos de óxido frágiles deben tener una resistencia mucho mayor, se puede caracterizar la presente invención como un método de restablecimiento de la resistencia en un sustrato de óxido frágil puesto que el método de la presente invención proporciona un grado de resistencia al sustrato de óxido frágil que está próximo a su resistencia teórica.

Tal como se indicó, la aplicación de una composición de fortalecimiento es en el borde cortado del artículo de vidrio. El borde cortado de una pieza de un vidrio plano es un borde a lo largo del que se corta la pieza de vidrio para separarlo de una pieza de vidrio más grande.

Los expertos en la técnica admitirán que incrementando la resistencia de un artículo o cristal de vidrio, una pieza más fina del vidrio de borde revestido tendrá una resistencia sustancialmente equivalente y una realización mecánica general de una pieza sin tratar, más gruesa. Por tanto, el vidrio plano puede ser más ligero en peso que su equivalente sin tratar. Además, el incremento de la resistencia conduce a menos fallos del producto (por ejemplo, menos rotura) durante el transporte, la instalación y el uso.

Formulaciones de fortalecimiento

Una realización preferida de la presente invención es el uso de soluciones del 5–25% en peso de trialcóxidos silanos hidrolizados tales como 2–(3,4–epoxiclohexil)etil, 3–glicidoxipropil y metil, trialcóxidos silanos. La realización más preferida de esta invención es el uso de 2–(3,4–epoxiclohexil)etil y metil trialcóxidos silanos hidrolizados para fortalecer el vidrio plano de soda de lima revistiendo los bordes cortados sin revestimiento más de un 10% de las superficies planas.

De hecho, es posible tratar los bordes del vidrio plano y obtener un incremento de la resistencia a la tracción de un 100% tal como se midió mediante la prueba de flexión de 4 puntos descrita en la presente memoria descriptiva. Entre las composiciones de fortalecimiento basadas en silano acuosas, el incremento de la resistencia y la resistencia a la humedad es la mayor para soluciones de silano hidrolizadas en las que el cuarto resto tiene un carácter hidrófobo considerable.

Una dificultad hallada al usar los silanos hidrófobos es la capacidad para producir una solución acuosa estable. Aunque las soluciones producidas usando compuestos tales como CETMO pueden ser estables durante varias semanas bajo las condiciones apropiadas, es extremadamente difícil producir soluciones acuosas con más de unos pocos días de estabilidad usando los compuestos hidrófobos. Este periodo de almacenamiento limitado incrementa considerablemente los problemas asociados con el uso de estos materiales hidrolizados. Esto se puede solucionar tal como se muestra en los ejemplos siguientes mediante la adición de codisolventes tales como isopropanol y agentes quelantes.

Un medio para eliminar el periodo de almacenamiento de las preocupaciones de carácter práctico es el de preparar la solución acuosa, hidrolizada justo antes de su uso en la planta. Si se usa un método continuo, el método conllevaría el uso de un reactor para preparar la solución hidrolizada, y un tanque colector para su uso como dispositivo de alimentación del equipo de aplicación (normalmente una aplicación por pulverización). La introducción de los materiales puros en el reactor y la posterior transferencia al tanque de alimentación están sincronizadas de modo que el material que llega al equipo de aplicación esté en un estado que proporcione el máximo beneficio.

La presente invención se clarificará adicionalmente mediante los ejemplos siguientes. Todas las proporciones usadas en los ejemplos y en toda la especificación están en peso a menos que se establezca de otro modo.

Ejemplo 1

Se preparó una solución 15% en peso acuosa de cada composición de fortalecimiento que se va a probar mediante la adición ambiente del ingrediente activo en una solución de ácido acético diluido (diluido con agua desionizada) que tenía un pH de 3,3. Se usaron muestras de soda de lima de 51 mm x 267 mm (2" x 10½") y de 2,2 mm de grosor en todos los ejemplos con bordes de 267 mm (10½") de cada muestra de vidrio resultado de cortar la muestra a partir de una pieza de vidrio más grande rayando y rompiendo el vidrio. Se llevó a cabo el corte rayando una de las superficies principales 18 mostradas en la figura 1 y rompiendo el vidrio a lo largo de la línea marcada. Se limpió cada muestra usando un limpiador de vidrio comercial, seguido de un aclarado con isopropanol. Se trataron los bordes aplicando generosamente la formulación que se sometía a prueba en dos tercios de la longitud de cada borde de 267 mm (10½") de la muestra usando un aplicador hisopo de algodón. Cada formulación se sometió a prueba inmediatamente (dentro de 1 hora) después de la preparación y también después de varios periodos de envejecimiento medidos en días. Se prepararon muestras repetidas y se sometieron a prueba. Después de la aplicación con la formulación de fortalecimiento, se calentaron las muestras tratadas hasta una temperatura de superficie de 210–250°C colocando la muestra entre dos paneles de calentamiento con infrarrojos durante 45 segundos a un ajuste de 600°C. Se sometieron Muestras de vidrio de control sin tratar al mismo calentamiento y enfriamiento que las muestras tratadas pero sin la aplicación de la solución de fortalecimiento acuosa. Se recogieron las muestras a temperatura ambiente y se cortó la muestra de 51 mm x 267 mm (2" x 10½") en tres muestras de 89 mm x 51 mm (3½" x 2") de las que dos muestras tenían ambos bordes de 89 mm (3½") tratados con la formulación y una muestra servía como control con sus bordes sin tratar con la formulación de fortalecimiento. Se determinó la resistencia a la flexión de 4 puntos para los bordes de 89 mm (3½") tratados como sigue: Se usó un elemento fijo de flexión de 4 puntos de 57 mm x 25 mm (2¼" x 1") tal como se muestra en la figura 1. El elemento fijo tiene una célula de carga de compresión de 44,5 kN (10.000 lb) fijada en una placa de carga (10) sobre una máquina de prueba Instron. Para someter a prueba la resistencia a la flexión, se apoya una muestra de vidrio (12) sobre dos barras de acero de 6,35 mm (¼"), (8) apartadas 57 mm (2¼") de modo que el borde tratado o la superficie secundaria, (6) que se va a someter a prueba abarque el espacio de 57 mm (2¼") entre las barras (8), con la superficie principal 18 que no se rayó durante el corte pero que se rompió a lo largo de la línea (2) hacia arriba y la superficie principal (la superficie opuesta a la 18) que se rayó a lo largo de la línea (4) durante el corte hacia abajo. Se colocan dos barras de acero de 6,35 mm (¼"), (14) en la parte superior de la muestra de vidrio, (12) y apartadas 25 mm (1") y paralelas con las barras inferiores (8). Se coloca una placa de acero (16), en la parte superior de las barras superiores (14), y se aplica una carga vertical (20), por ejemplo, una fuerza, hacia abajo sobre la placa (16). La figura 2 muestra el elemento fijo con la fuerza (20) en el cero, es decir, la posición "sin carga". La figura 3 muestra el elemento fijo con la muestra (12) bajo la carga. La carga provoca que se flexione la muestra de vidrio (12) dando como resultado que la superficie principal inferior (la superficie opuesta a la 18) de la muestra (12) esté sometida a fuerzas de tracción y que la superficie principal 18 esté sometida a fuerzas compresivas. Se incrementa la carga (20) sobre la placa de acero (16) en una tasa fija descendiendo el cabezal (no mostrado) de la máquina de prueba Instron en una tasa de 5,1 mm (0,2") por minuto. Las medidas de la máquina cargan hasta 44,5 kN (10.000 lbs). Las cargas típicas están en el intervalo de 178 – 890 N (40–200 lb).

Para cada formulación, se sometió a prueba la resistencia de muestras repetidas y se calculó el valor promedio y la desviación estándar para la resistencia a la flexión de 4 puntos del vidrio.

Las siguientes composiciones activas de fortalecimiento de vidrio se sometieron a prueba usando el procedimiento anterior:

- 5 3–aminopropiltrióxido (AMEO)
- 3–aminopropiltrimetoxisilano (APTMO)
- viniltrimetoxisilano (VTMO)
- 2–(3,4–epoxiclohexil)etiltrimetoxisilano (CETMO)

Tabla I

Composición	Edad	RESISTENCIA MPa (psi)				Incremento en %
		Promedio		Desviación estándar		
AMEO (5%)	6	77,9	(11.300)	17	(2.400)	26%
Sin tratar	6	61	(8.900)	7,6	(1.100)	
AMEO (5%)	19	64	(9.300)	11	(1.600)	23%
Sin tratar	19	52	(7.600)	14	(2.000)	
AMEO (15%)	5	109	(15.800)	30	(4.400)	109%
Sin tratar	5	52	(7.600)	14	(2.000)	
APTMO (5%)	1/3*	69	(10.000)	13	(1.900)	14%
Sin tratar	1/3*	61	(8.800)	6,9	(1.000)	
APTMO (5%)	1	74,5	(10.800)	10	(1.500)	39%
Sin tratar	1	53	(7.700)	1	(200)	
APTMO (5%)	7	80,7	(11.700)	10	(1.500)	33%
Sin tratar	7	61	(8.800)	12	(1.700)	
VTMO ¹ (5%)	1/4*	76	(11.000)	21	(3.000)	20%
Sin tratar ¹	1/4*	63	(9.200)	1	(200)	
VTMO ¹ (5%)	3/4*	85,5	(12.400)	14	(2.000)	33%
Sin tratar ¹	3/4*	64	(9.300)	6,9	(1.000)	
VTMO ¹ (5%)	1	76,5	(11.100)	8,3	(1.200)	45%
Sin tratar ¹	1	53	(7.700)	9	(1.300)	
VTMO ² (5%)	1	90,3	(13.100)	22	(3.200)	57%
Sin tratar ²	1	58	(8.400)	2	(300)	
VTMO ² (5%)	3	56	(8.100)	10	(1.500)	34%
Sin tratar ²	3	41	(6.000)	1	(200)	
CETMO ³ (15%)	7	107	(15.500)	9,7	(1.400)	93%
Sin tratar ³	7	55	(8.000)	3,4	(500)	

10 * Tiempo en horas
¹ calentado durante 25 segundos
² calentado durante 45 segundos
³ calentado durante 60 segundos
⁴ la formulación tenía presente algo de precipitado (separación de fases)

15 **COMPARACIÓN DE REVESTIMIENTO TOTAL FRENTE A REVESTIMIENTO SÓLO DEL BORDE**

El efecto sobre la resistencia a la flexión de 4 puntos tratando la muestra completa frente al tratamiento del borde sólo se estudió usando dos concentraciones (5 y 15% en peso) de CETMO [2–(3,4–epoxiclohexil)etiltrimetoxi–silano] acuoso, MTMO (metiltrimetoxisilano) al 15% en peso y VTMO (viniltrimetoxisilano) al 15% en peso. Los ejemplos 2, 3 y 4 muestran que tratar sólo el borde es tan bueno o mejor que tratar todas las superficies de la muestra de vidrio incluyendo todas las superficies grandes y los bordes. Es un resultado sorprendente y no evidente el obtener una

resistencia igual o mejor con menos de un 20% del área de superficie total cubierta con composición de fortalecimiento curada frente a cubrir todo el área de superficie del artículo.

Ejemplo 2

5 Se cortaron previamente muestras de vidrio de soda de lima de 89 mm x 51 mm (3½" x 2") a partir de una lámina de vidrio más grande y se limpiaron lavándolas con una solución de Windex® y secándolas con papel absorbente de laboratorio estándar; seguido de lavado con isopropanol y dejando que las muestras se sequen al aire. Luego, se secaron las muestras con tejido de papel Kimwipe® justo antes del tratamiento.

10 Se preparó la formulación de CETMO acuoso al 5% en peso usada en la presente memoria descriptiva diluyendo 10 gramos de una formulación de CETMO acuoso al 30% en peso hasta un total de 60 gramos con ácido acético acuoso de pH 3,3 adicional. Se sumergió totalmente una mitad de las muestras a temperatura ambiente durante 2 minutos en una formulación de CETMO acuoso al 5% en peso en un plato de Pyrex limpio, se retiró usando tenazas de metal y se dejó que goteara el exceso. Se curaron térmicamente las muestras entre dos paneles de calentamiento con infrarrojos durante 1 minuto a un ajuste de panel de 600°C. La temperatura de la superficie del sustrato estaba en el intervalo de 230 – 280°C.

15 La otra mitad de las muestras tenía la formulación de CETMO acuoso al 5% en peso aplicada sólo en los bordes usando un aplicador hisopo de algodón. También se curaron térmicamente estas muestras durante 1 minuto entre los paneles de calentamiento con infrarrojos. Se sometieron a prueba las resistencias a la flexión de 4 puntos de las muestras tal como se describió en el ejemplo 1.

RESISTENCIAS A LA FLEXIÓN DE 4 PUNTOS CON CETMO AL 5% EN PESO

<u>Tratamiento de muestra</u>	<u>Resistencia a la flexión de 4 puntos</u>	
	MPa (DE) ¹	psi (DE) ¹
Sólo el borde	86,2 (1)	12.500 (200)
Inmersión total	75,8 (1)	11.000 (200)
Controles no tratados	41 (1)	6.000 (200)

20 ¹ D.E. = (n-1) desviación estándar

Ejemplo 3

25 Se prepararon muestras de vidrio de soda de lima de 89 mm x 51 mm (3½" x 2") tal como se describió en el ejemplo 2. Se preparó la formulación de CETMO acuoso al 15% en peso mediante la adición de 7,5 gramos de CETMO (nº. de lote 36IJ022996 de OSi Specialties) a 42,5 gramos de ácido acético acuoso de pH 3,3. Se sumergieron la mitad de las muestras en el CETMO acuoso al 15% en peso de 29 días durante 2 minutos, se retiraron tal como se describió en el ejemplo 2 y se curaron térmicamente tal como se describió en ese ejemplo. Se trató la otra mitad de las muestras sobre los bordes sólo con la solución aplicada usando el aplicador hisopo de algodón y también se curaron térmicamente tal como se describió anteriormente. La siguiente tabla muestra las resistencias a la flexión de 4 puntos de las muestras sometidas a prueba.

RESISTENCIAS A LA FLEXIÓN DE 4 PUNTOS CON CETMO AL 15% EN PESO

<u>Tratamiento de muestra</u>	<u>Resistencia a la flexión de 4 puntos</u>	
	MPa (DE) ¹	psi (DE) ¹
Inmersión total	87,6 (9,7)	12.700 (1.400)
Sólo el borde	95,2 (9,7)	13.800 (1.400)
Controles no tratados	43 (1)	6.300 (200)

30 ¹ D.E. = (n-1) desviación estándar

Ejemplo 4

35 Se prepararon muestras de vidrio de soda de lima de 89 mm x 51 mm (3½" x 2") tal como se describió en el ejemplo 2. Se preparó una formulación de MTMO acuoso al 15% en peso mediante la adición de 7,5 gramos de MTMO (nº. de lote 95E-8025 de Gelest, Inc.) a 42,5 gramos de ácido acético acuoso de pH 3,3 a temperatura ambiente. Se agitó mecánicamente la formulación durante 15 minutos. Se añadió una pequeña cantidad, 0,03 gramos de Silwet L-7604 (OSi Specialties), para mejorar la extensión de la formulación. La fase de solución de separa a las 48 – 72 horas a

temperatura ambiente. Se sumergieron la mitad de las muestras en el MTMO acuoso al 15% en peso durante 2 minutos, se retiraron tal como se describió en el ejemplo 2 y se curaron térmicamente tal como se describió en ese ejemplo. Se trató la otra mitad de las muestras sobre los bordes sólo con la solución aplicada usando el aplicador hisopo de algodón y también se curaron térmicamente tal como se describió anteriormente. La temperatura de la superficie del sustrato estaba en el intervalo de 180 - 230°C. Los envejecimientos de la formulación se muestran en la tabla siguiente. La siguiente tabla también muestra las resistencias a la flexión de 4 puntos de las muestras sometidas a prueba.

RESISTENCIAS A LA FLEXIÓN DE 4 PUNTOS CON MTMO AL 15% EN PESO

<u>Envejecimiento de formulación</u>	<u>Tratamiento de muestra</u>	<u>Resistencia a la flexión de 4 puntos</u>	
		MPa (DE) ¹	psi (DE) ¹
Horas			
3	Inmersión total	58 (11)	8.400 (1.600)
3	Sólo el borde	63 (27)	9.200 (3.900)
Controles no tratados		43 (9)	6.300 (1.300)
22	Inmersión total	63(15)	9.200 (2.200)
22	Sólo el borde	86,9 (32)	12.600 (4.700)
Controles no tratados		37 (2)	5.300 (300)

¹ D.E. = (n-1) desviación estándar

Ejemplo 5

10 Se prepararon muestras de vidrio de soda de lima de 89 mm x 51 mm (3½" x 2") tal como se describió en el ejemplo 2. Se preparó una formulación de VTMO acuoso al 15% en peso mediante la adición de 7,5 gramos de VTMO (nº. de lote 81246 de Hüls Petrarch Systems) a 42,5 gramos de ácido acético acuoso de pH 3,3 a temperatura ambiente. Se agitó mecánicamente la formulación durante 15 minutos. Se añadió una pequeña cantidad, 0,03 gramos de Silwet L-7604 (OSi Specialties), para mejorar la extensión de la formulación. La fase de solución de separa dentro de 24 horas a temperatura ambiente. Se sumergieron la mitad de las muestras en el VTMO acuoso al 15% en peso durante 2 minutos, se retiraron tal como se describió en el ejemplo 4 y se curaron térmicamente tal como se describió en ese ejemplo. Se trató la otra mitad de las muestras sobre los bordes sólo con la solución aplicada usando el aplicador hisopo de algodón y también se curaron térmicamente tal como se describió anteriormente. El envejecimiento de la formulación se muestra en la tabla siguiente. La siguiente tabla también muestra las resistencias a la flexión de 4 puntos de las muestras sometidas a prueba.

RESISTENCIAS A LA FLEXIÓN DE 4 PUNTOS CON VTMO AL 15% EN PESO

<u>Envejecimiento de formulación</u>	<u>Tratamiento de muestra</u>	<u>Resistencia a la flexión de 4 puntos</u>	
		MPa (DE) ¹	psi (DE) ¹
Horas			
5	Inmersión total	57 (7)	8.400 (1.000)
5	Sólo el borde	66 (10)	9.500 (1.400)
Controles no tratados		43 (9)	6.300 (1.300)

¹ D.E. = (n-1) desviación estándar

FORMULACIONES NO ACUOSAS PARA EL FORTALECIMIENTO DEL BORDE

25 Los siguientes ejemplos demuestran el efecto del fortalecimiento de trialcoxisilanos hidrolizados. Se mejora la estabilidad de la solución de algunos alquiltrialcoxisilanos mediante la adición de disolventes no acuosos y agentes quelantes. (Se examinaron formulaciones de MTMO/TFPTMO/isopropanol.)

30 Se añadieron los reactivos siguientes bajo condiciones ambiente a un recipiente de vidrio equipado con una tapa de rosca forrada de plástico; 3,9 gramos de isopropanol en grado de reactivo (nº. de lote 3032KTRP, Mallinckrodt), 0,75 gramos de MTMO (metiltrimetoxisilano nº. de lote 95E-0825, Gelest, Inc.), 0,02 gramos de TFPTMO (3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, nº. de lote 120.337 United Chemical Technologies) y 0,35 g de ácido clorhídrico acuoso 1 N. Se agitó mecánicamente la formulación durante 15 minutos a temperatura ambiente. (La formulación es estable durante 2 días antes de que comience la separación de fases.) Se aplicó libremente la formulación a dos tercios de la longitud de los bordes trazados de una muestra de 51 mm x 267 mm (2" x 10½") de vidrio de soda de lima de 2,2 mm de

5 grosor limpia usando un aplicador hisopo de algodón con los envejecimientos de la formulación mostrados en la tabla a continuación. Se trataron térmicamente las muestras durante 30 segundos con un ajuste de los paneles infrarrojos de 600°C. La temperatura de la superficie estaba en el intervalo de 150 – 200°C. Se enfriaron las muestras, se cortaron y se midieron sus resistencias a la flexión de 4 puntos tal como se describió en el ejemplo 1. La tabla siguiente muestra los resultados.

MTMO/TFPTMO al 15/0,25 % EN PESO en isopropanol

RESISTENCIAS A LA FLEXIÓN DE 4 PUNTOS

<u>Envejecimiento de formulación</u>	<u>Resistencia a la flexión de 4 puntos</u>		<u>Comentarios</u>
	Horas	MPa (DE) ¹	
1/2	77,9 (21)	11.300 (3.000)	Formulación limpia y homogénea
5	84,8(19)	12.300 (2.700)	Igual a lo anterior
24	93,8(7,6)	13.600 (1.100)	Formulación ligeramente turbia
Controles no tratados	53 (4)	7.700 (600)	

¹ D.E. = (n-1) desviación estándar

Ejemplo 6

10 Se añadieron los reactivos siguientes bajo condiciones ambiente a un recipiente de vidrio equipado con una tapa de rosca forrada de plástico; 3,5 gramos de isopropanol en grado de reactivo (nº. de lote 3032KTRP, Mallinckrodt), 1,0 gramos de MTMO (metiltrimetoxisilano nº. de lote 95E-0825, Gelest, Inc.), 0,03 gramos de TFPTMO (3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, nº. de lote 120.337 United Chemical Technologies) y 0,7 g de ácido clorhídrico acuoso 1 N. Se agitó mecánicamente la formulación durante 15 minutos a temperatura ambiente. La formulación tiene una estabilidad enormemente mejorada en comparación con la descrita en el ejemplo 5. Se aplicó libremente la formulación a dos tercios de la longitud de los bordes de una muestra de 51 mm x 267 mm (2" x 10½") de vidrio de soda de lima de 2,2 mm de grosor limpia usando un aplicador hisopo de algodón con los envejecimientos de la formulación mostrados en la tabla a continuación. Se trataron térmicamente las muestras durante 40 segundos con un ajuste de los paneles infrarrojos de 600°C. La temperatura de la superficie estaba en el intervalo de 170 – 210°C. Se enfriaron las muestras, se cortaron y se midieron sus resistencias a la flexión de 4 puntos tal como se describió en el ejemplo 1. La tabla siguiente muestra los resultados.

MTMO/TFPTMO al 15/0,25 % EN PESO en isopropanol

RESISTENCIAS A LA FLEXIÓN DE 4 PUNTOS

<u>Envejecimiento de formulación</u>	<u>Resistencia a la flexión de 4 puntos</u>		<u>Comentarios</u>
	días	MPa (DE) ¹	
7	73,1 (7,6)	10.600 (1.100)	Formulación limpia y homogénea
31	88,9 (14)	12.900 (2.000)	Igual a lo anterior
Controles no tratados	58 (7)	8.400 (1.000)	

¹ D.E. = (n-1) desviación estándar

Ejemplo 7

25 Se añadieron los reactantes siguientes bajo condiciones ambiente a un recipiente de vidrio equipado con una tapa de rosca forrada de plástico; 3,5 gramos de isopropanol en grado de reactante (nº. de lote 3032KTRP, Mallinckrodt), 1,0 gramos de MTMO (metiltrimetoxisilano nº. de lote 95E-0825, Gelest, Inc.), 0,03 gramos de TFPTMO (3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, nº. de lote 120.337 United Chemical Technologies) y 0,5 g de ácido clorhídrico acuoso 1N, y 0,02 de Ni(AcAc)₂ (acetilacetato de níquel, nº. de lote 206 de ROC/RIC Research Corp.) como estabilizador. Se agitó mecánicamente la formulación durante 15 minutos a temperatura ambiente. La formulación tiene una estabilidad enormemente mejorada en comparación con la descrita en el ejemplo 5. Se aplicó libremente la formulación a dos tercios de la longitud de los bordes de una muestra de 51 mm x 267 mm (2" x 10½") de vidrio de soda de lima de 2,2 mm de grosor limpia usando un aplicador hisopo de algodón con los envejecimientos de la formulación mostrados en la tabla a continuación. Se trataron térmicamente las muestras durante 40 segundos con un ajuste de los paneles infrarrojos de 600°C. La temperatura de la superficie estaba en el intervalo de 170 – 210°C. Se enfriaron las muestras, se cortaron y se midieron sus resistencias a la flexión de 4 puntos tal como se describió en el ejemplo 1. La tabla siguiente muestra los resultados.

MTMO/TFPTMO al 15/0,25% EN PESO en isopropanol

RESISTENCIAS A LA FLEXIÓN DE 4 PUNTOS

<u>Envejecimiento de formulación</u>	<u>Resistencia a la flexión de 4 puntos</u>		<u>Comentarios</u>
Días	MPa (DE) ¹	psi (DE) ¹	
4	68 (11)	9.800 (1.600)	Formulación limpia y homogénea
31	91,7 (23)	13.300 (3.300)	Igual a lo anterior
Controles no tratados	59 (7,6)	8.500 (1.100)	

¹ D.E. = (n-1) desviación estándar**Ejemplo 8**

5 Los reactivos siguientes se añadieron bajo condiciones ambiente a un recipiente de vidrio equipado con una tapa de rosca forrada de plástico; 0,8 gramos de agua desionizada, 0,4 gramos de acetona en grado de reactivo y 2,0 gramos de Cymel® 385 (melamina-formaldehído metilado al ~80%, n°. de lote 11464 de Cytec Industries). Se aplicó libremente la formulación al 50% en peso a los bordes de dos tercios de la longitud de una muestra de 51 mm x 267 mm (2" x 10½") de vidrio de soda de lima de 2,2 mm (0,09") de grosor limpia usando un aplicador hisopo de algodón. Se trataron térmicamente las muestras durante 30 segundos con un ajuste de los paneles infrarrojos de 600°C. La temperatura de la superficie estaba en el intervalo de 150 – 200°C. Se enfriaron las muestras hasta temperatura ambiente, se cortaron en muestras de prueba de 51 mm x 89 mm (2" x 3½") y se determinaron sus resistencias a la flexión de 4 puntos. Las muestras tratadas mostraron una resistencia a la flexión de 4 puntos promedio de 89,6 MPa (13.000 psi) con una desviación estándar de 19 MPa (2700 psi). Las muestras curadas térmicamente, no tratadas, mostraron una resistencia a la flexión de 4 puntos promedio de 41 MPa (6.000 psi) con una desviación estándar de 4 MPa (600 psi).

Ejemplo 9

15 Los reactivos siguientes se añadieron bajo condiciones ambiente a un recipiente de vidrio equipado con una tapa de rosca forrada de plástico; 0,8 gramos de acetona en grado de reactivo, 0,4 gramos de trimer de diisocianato isoferona bloqueada ε-caprolactama Vestigon® BF 1530 (Hüls AG) y 0,25 gramos de poliamina Jeffamine® T-403 (Texaco Chemical Co). Se aplicó libremente la formulación de BF1530/T-403 al 28/17% en peso resultante a los bordes de dos tercios de la longitud de una muestra de 51 mm x 267 mm (2" x 10½") de vidrio de soda de lima de 2,2 mm (0,09") de grosor limpia usando un aplicador hisopo de algodón. Se trataron térmicamente las muestras durante 60 segundos con un ajuste de los paneles infrarrojos de 600°C. La temperatura de la superficie estaba en el intervalo de 200 – 270°C. Se enfriaron las muestras hasta temperatura ambiente, se cortaron en muestras de prueba de 51 mm x 89 mm (2" x 3½") y se determinaron sus resistencias a la flexión de 4 puntos. Las muestras tratadas mostraron una resistencia a la flexión de 4 puntos promedio de 99,3 MPa (14.400 psi) con una desviación estándar de 12 MPa (1800 psi). Las muestras curadas térmicamente, no tratadas, mostraron una resistencia a la flexión de 4 puntos promedio de 53 MPa (7.700 psi) con una desviación estándar de 3 MPa (400 psi).

Ejemplo 10

30 Los reactivos siguientes se añadieron bajo condiciones ambiente a un recipiente de vidrio equipado con una tapa de rosca forrada de plástico; 0,8 gramos de acetona en grado de reactivo, 0,4 gramos de oligómero de diisocianato isoferona bloqueada internamente Vestigon® BF 1300 (Hüls AG) y 0,2 gramos de APS (4-aminofenilsulfona, Aldrich Chemical Co.) Se aplicó libremente la formulación de BF1300/APS al 29/14% en peso resultante a los bordes de dos tercios de la longitud de una muestra de 51 mm x 267 mm (2" x 10½") de vidrio de soda de lima de 2,2 mm (0,09") de grosor limpia usando un aplicador hisopo de algodón. Se trataron térmicamente las muestras durante 60 segundos con un ajuste de los paneles infrarrojos de 600°C. La temperatura de la superficie estaba en el intervalo de 200 – 270°C. Se enfriaron las muestras hasta temperatura ambiente, se cortaron en muestras de prueba de 51 mm x 89 mm (2" x 3½") y se determinaron sus resistencias a la flexión de 4 puntos. Las muestras tratadas mostraron una resistencia a la flexión de 4 puntos promedio de 90,3 MPa (13.100 psi) con una desviación estándar de 4 MPa (600 psi). Las muestras curadas térmicamente, no tratadas, mostraron una resistencia a la flexión de 4 puntos promedio de 41 MPa (6.000 psi) con una desviación estándar de 2 MPa (300 psi).

Ejemplo 11

45 Los reactivos siguientes se añadieron bajo condiciones ambiente a un recipiente de vidrio equipado con una tapa de rosca forrada de plástico; 4,0 gramos de acetona en grado de reactivo , 2,0 gramos de oligómero de diisocianato isoferona bloqueada internamente Vestigon® BF 1300 (Hüls AG). Se aplicó libremente la formulación de BF1300 al 33% en peso resultante a los bordes de dos tercios de la longitud de una muestra de 51 mm x 267 mm (2" x 10½") de vidrio de soda de lima de 2,2 mm (0,09") de grosor limpia usando un aplicador hisopo de algodón. Se trataron térmicamente las muestras durante 60 segundos con un ajuste de los paneles infrarrojos de 600°C. La temperatura de la superficie

estaba en el intervalo de 200 – 270°C. Se enfriaron las muestras hasta temperatura ambiente, se cortaron en muestras de prueba de 51 mm x 89 mm (2" x 3½") y se determinaron sus resistencias a la flexión de 4 puntos. Las muestras tratadas mostraron una resistencia a la flexión de 4 puntos promedio de 105 MPa (15.300 psi) con una desviación estándar de 2 MPa (300 psi). Las muestras curadas térmicamente, no tratadas, mostraron una resistencia a la flexión de 4 puntos promedio de 48 MPa (7.000 psi) con una desviación estándar de 5,5 MPa (800 psi).

Ejemplo 12

Los reactivos siguientes se añadieron bajo condiciones ambiente a un recipiente de vidrio equipado con una tapa de rosca forrada de plástico; 4,0 gramos de acetona en grado de reactivo, 2,0 gramos de APS (4-aminofenilsulfona, Aldrich Chemical Co.), 3,0 de resina epoxi Epon® 825 (Shell Chemical Co.), 3,0 gramos de GPTMO (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, Hüls Petrarch Systems, Inc.). Se aplicó libremente la formulación de Epon® 825/GPTMO/APS al 25/25/16% en peso resultante a los bordes de dos tercios de la longitud de una muestra de 51 mm x 267 mm (2" x 10½") de vidrio de soda de lima de 2,2 mm (0,09") de grosor limpia usando un aplicador hisopo de algodón. Se trataron térmicamente las muestras durante 60 segundos con un ajuste de los paneles infrarrojos de 600°C. La temperatura de la superficie estaba en el intervalo de 200 – 270°C. Se enfriaron las muestras hasta temperatura ambiente, se cortaron en muestras de prueba de 51 mm x 89 mm (2" x 3½") y se determinaron sus resistencias a la flexión de 4 puntos. Las muestras tratadas mostraron una resistencia a la flexión de 4 puntos promedio de 117 MPa (17.000 psi) con una desviación estándar de 14 MPa (2000 psi). Las muestras curadas térmicamente, no tratadas, mostraron una resistencia a la flexión de 4 puntos promedio de 48 MPa (7.000 psi) con una desviación estándar de 7 MPa (1000 psi).

REIVINDICACIONES

1. Un método de fortalecimiento de un artículo de óxido frágil tratando esencialmente sólo la superficie de borde secundaria del artículo y sin tratar la mayor parte de las superficies principales del artículo, en el que dicho artículo está conformado para tener al menos dos superficies principales generalmente paralelas mencionadas, al menos una superficie de borde secundaria mencionada, tiene una razón del área de las superficies principales con respecto al área de la superficie secundaria de al menos 10 y cada superficie principal está conectada al menos con una superficie de borde secundaria, mediante:
- 5 a) el revestimiento de la superficie de borde secundaria del artículo con una composición de fortalecimiento para óxido frágil, sin revestir al menos un 90% del área de las superficies principales del artículo con dicha composición de fortalecimiento, y
- 10 b) el curado del revestimiento para formar una capa de fortalecimiento limitada esencialmente a la superficie del borde del artículo.
2. Un método de la reivindicación 1, en el que el artículo de óxido frágil es un vidrio plano fabricado cortando el artículo a partir de una pieza más grande de vidrio plano y la composición de fortalecimiento se hace reaccionar con el vidrio y puede fortalecer el vidrio en al menos un 20% en comparación con la resistencia del vidrio plano cortado.
- 15 3. Un método de la reivindicación 2, en el que el vidrio plano es una pieza de vidrio conformada rectangularmente que tiene dos superficies principales y cuatro superficies de borde secundarias.
4. Un método de la reivindicación 2, en el que el vidrio plano es una pieza de vidrio conformada circular o elípticamente que tiene dos superficies principales y una superficie de borde secundaria.
- 20 5. Un método de la reivindicación 1, en el que el artículo de óxido frágil es una pieza de vidrio conformada generalmente tubular que tiene dos superficies principales y dos superficies de borde secundarias.
6. Un método de la reivindicación 1, en el que el artículo de óxido frágil es una pieza de vidrio conformada en forma de bulbo que tiene dos superficies principales y una superficie de borde secundaria.
7. Un método de la reivindicación 2 en el que la composición de fortalecimiento es una solución elaborada combinando un disolvente y una composición basada en silano que puede fortalecer el vidrio.
- 25 8. Un método de la reivindicación 7, en el que el disolvente es agua.
9. Un método de la reivindicación 8, en el que dicha composición basada en silano es silano hidrolizable.
10. Un método de la reivindicación 9, en el que dicha composición basada en silano es una mezcla de 2-(3,4 epoxiclohexil)etiltrimetoxisilano y un tensoactivo en agua que tiene un pH ácido.
- 30 11. Un método de cualquier reivindicación precedente, que comprende además aplicar un revestimiento adicional en la parte superior de la composición de fortalecimiento curada.
12. Un método de la reivindicación 11, en el que dicho revestimiento adicional imparte resistencia al impacto a dicho artículo.
13. Un método de la reivindicación 11, en el que dicho revestimiento adicional es insoluble en agua e imparte resistencia a la humedad a la capa de fortalecimiento.
- 35 14. Un método de la reivindicación 1, en el que la composición de fortalecimiento reacciona químicamente con el sustrato de óxido frágil sobre el curado.
15. Un método de la reivindicación 2, en el que dicha composición de fortalecimiento es un aminoplasto.
16. Un artículo de óxido frágil en el que dicho artículo está conformado para tener al menos dos superficies principales generalmente paralelas y al menos una superficie de borde secundaria, tiene una razón del área de las superficies principales con respecto al área de la superficie secundaria de al menos 10, y cada superficie principal está conectada con al menos una superficie de borde secundaria, y en el que dicho artículo se ha fortalecido tratando esencialmente sólo la superficie de borde secundaria del artículo y sin tratar la mayor parte de las superficies principales del artículo, revistiendo al menos una superficie de borde secundaria con una composición de fortalecimiento para el óxido frágil y estando al menos un 90% del área de las superficies principales del artículo esencialmente libres de dicha composición de fortalecimiento.
- 40 45 17. Un artículo de la reivindicación 16, en el que el artículo de óxido frágil es una pieza de vidrio conformada rectangularmente que tiene dos superficies principales y cuatro superficies de borde secundarias.

18. Un artículo de la reivindicación 16, en el que el artículo de óxido frágil es una pieza de vidrio conformada circular o elípticamente que tiene dos superficies principales y una superficie de borde secundaria.
19. Un artículo de la reivindicación 16, en el que dicho artículo de óxido frágil es una pieza de vidrio conformada generalmente tubular que tiene dos superficies principales y dos superficies de borde secundarias.
- 5 20. Un artículo de la reivindicación 16, en el que dicho artículo de óxido frágil es una pieza de vidrio conformada en forma de bulbo que tiene dos superficies principales y una superficie de borde secundaria.
21. Un artículo de la reivindicación 16, en el que dicho artículo de óxido frágil es un artículo de vidrio que tiene curvas en sus superficies principales y está conformado para su uso como vidrio de ventana en un automóvil.
- 10 22. Un artículo de una cualquiera de las reivindicación 16 a 21, que comprende además un segundo revestimiento en la parte superior de la composición de fortalecimiento.
23. Un artículo de la reivindicación 22, en el que dicho segundo revestimiento es insoluble al agua y proporciona una barrera de resistencia al agua a dicho revestimiento de fortalecimiento curado.
24. Un artículo de la reivindicación 22, en el que dicho segundo revestimiento es flexible y proporciona resistencia al impacto al artículo.
- 15 25. Un artículo de la reivindicación 16, en el que la composición de fortalecimiento curada es un siloxano reticulado polimerizado formado a partir de una composición basada en silano acuosa que carece sustancialmente de un disolvente orgánico, seleccionándose el silano del grupo que consta de MPTMO, GPTMO, VTMO, CETMO, MTMO, DMPTMO, 3-ureidopropil-trimetoxisilano, 1,2-bis(trimetoxisilil)etano, 1,2-bis (3-trimetoxisililpropoxi)etano, 5,6-epoxihexiltrimetoxi-silano, amida del ácido N-(trimetoxisililpropil)maleico, formas hidrolizadas de los mismos y mezclas de los mismos.
- 20 26. Un artículo de la reivindicación 25, en el que el óxido frágil es vidrio.
27. Una ventana que tiene un marco y al menos un cristal de ventana montado en dicho marco, siendo el cristal de ventana un artículo de vidrio fortalecido de la reivindicación 16.

FIG. 1

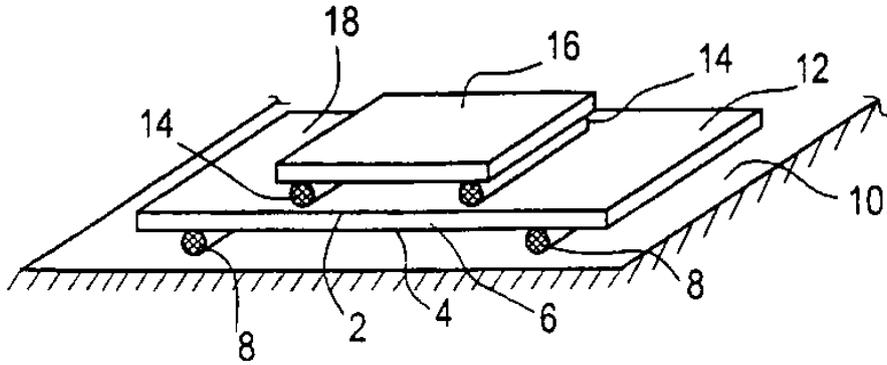


FIG. 2

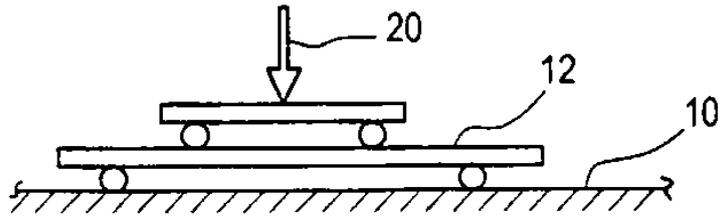


FIG. 3

