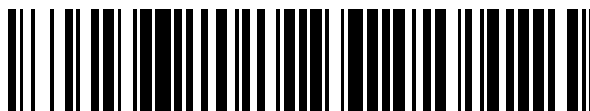


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 515**

51 Int. Cl.:

C03C 21/00 (2006.01)
C03C 3/093 (2006.01)
C03C 3/064 (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01)
C03C 3/078 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2009 E 12180124 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2546209**

54 Título: **Artículos de vidrio reforzado y métodos para su elaboración**

30 Prioridad:

08.08.2008 US 87324 P

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

10.11.2015

73 Titular/es:

CORNING INCORPORATED (100.0%)
1 Riverfront Plaza
Corning, NY 14831, US

72 Inventor/es:

BAREFOOT, KRISTEN L.;
PRICE, JAMES J.;
QUINTAL, JOSE M. y
STEWART, RONALD L.

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 550 515 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

Artículos de vidrio reforzado y métodos para su elaboración

5 Referencia cruzada con solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de EE.UU. No. 61/087324, presentada el 8 de agosto, 2008.

10 Antecedentes

Se han identificado vidrios químicamente reforzados para uso en dispositivos portátiles, tales como teléfonos móviles, reproductores multimedia y otros dispositivos, así como otras aplicaciones que requieren de transparencia, alta resistencia y resistencia a la abrasión. Sin embargo, estos vidrios son potencialmente susceptibles a comportamiento frangible - es decir, el vidrio se fragmenta enérgicamente en un gran número de pedazos pequeños en caso de un impacto con suficiente fuerza de penetración.

20 El documento JP 2008/115072 A1 da a conocer un sustrato de vidrio reforzado que tiene una capa de esfuerzo de compresión en su superficie y tiene la siguiente composición del vidrio (en moles): SiO₂: 50 a 85%, Al₂O₃: 5 a 30%, Li₂O: 0 a 20%, Na₂O: 0 a 20%, K₂O: 0 a 20%, TiO₂: 0.001 a 10%, y Li₂O + Na₂O + K₂O + Al₂O₃: 15 a 35%, tiene una relación de [(Li₂O + Na₂O + K₂O)/Al₂O₃] de 0.7 a 3 en moles, y no contiene sustancialmente As₂O₃ o F.

Resumen

25 Los vidrios reforzados que tienen una tensión central por debajo de un valor de umbral, por encima del cual el vidrio exhibe un comportamiento frangible, se proporcionan y se describen en el presente documento. La tensión central varía de forma no lineal con el espesor del vidrio. Los vidrios se pueden utilizar como placas de cubierta o ventanas para dispositivos de comunicación y entretenimiento electrónicos portátiles o móviles, tales como teléfonos celulares, reproductores de música; y dispositivos terminales de información (IT), tales como ordenadores portátiles y similares.

30 Por consiguiente, un aspecto de la divulgación es proporcionar un artículo de vidrio reforzado. El artículo de vidrio reforzado tiene un espesor t y comprende: una región exterior, la región exterior que se extiende desde una superficie del artículo hasta una profundidad de capa DOL dentro del artículo, en donde la región exterior se encuentra bajo una tensión de compresión CS; y una región interior, en donde la región interior está bajo una tensión central CT, y en donde $-15.7 t + 52.5 < CT \leq -38.7 \ln(t) + 48.2$, en donde CT se expresa en megaPascuales (MPa) y t se expresa en milímetros (mm).

40 Otro aspecto de la divulgación es proporcionar un artículo de vidrio reforzado. El artículo de vidrio reforzado tiene un espesor t de menos de aproximadamente 2 mm, una región exterior y una región interior bajo una tensión central CT, que se expresa en megaPascuales (MPa), en donde $CT > -15.7 t + 52.5$. El artículo de vidrio reforzado es sustancialmente no frangible cuando se lo somete a un impacto puntual que es suficiente para romper el artículo de vidrio reforzado.

45 Aún otro aspecto de la divulgación es proporcionar un método para la fabricación de un artículo de vidrio reforzado que es sustancialmente no frangible. El método comprende las etapas de: proporcionar un artículo de vidrio, teniendo el artículo de vidrio un espesor t ; y la creación de una tensión de compresión CS a una profundidad de capa DOL en una región exterior del artículo de vidrio para formar el artículo de vidrio reforzado, siendo la tensión de compresión suficiente para generar una tensión central CT en una región central del artículo de vidrio de tal manera que $CT \leq -38.7 \ln(t) + 48.2$, en donde CT se expresa en megaPascuales (MPa) y t se expresa en milímetros (mm), y en donde el artículo de vidrio reforzado es sustancialmente no frangible.

Estos y otros aspectos, ventajas y características sobresalientes se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, los dibujos acompañantes, y las reivindicaciones adjuntas.

55 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1a es una fotografía que muestra artículos de vidrio reforzados 1) que exhiben comportamiento frangible después de la fragmentación; y 2) que exhiben un comportamiento no frangible después de la fragmentación;

60 La Figura 1b es una fotografía que muestra láminas de vidrio reforzado que exhiben un comportamiento no frangible después de la fragmentación;

La Figura 2 incluye gráficos de tensión central de umbral como una función del espesor del vidrio de artículos de vidrio de aluminosilicato alcalino reforzados; y

65 La Figura 3 es una representación esquemática de un artículo de vidrio reforzado.

Descripción detallada

En la siguiente descripción, los caracteres de referencia similares designan partes correspondientes o similares en las diversas vistas que se muestran en las figuras. También se entiende que, a menos que se especifique lo contrario, términos tales como "arriba", "abajo", "hacia afuera", "hacia adentro", y similares son palabras de conveniencia y no deben interpretarse como términos limitantes. Además, siempre que un grupo se describe como que comprende al menos uno de un grupo de elementos y combinaciones de los mismos, se entiende que el grupo puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en cualquier número de esos elementos enumerados, ya sea individualmente o en combinación entre ellos. Del mismo modo, cada vez que un grupo se describe como que consiste en al menos uno de un grupo de elementos o combinaciones de los mismos, se entiende que el grupo puede consistir en cualquier número de los elementos citados, ya sea individualmente o en combinación unos con otros. A menos que se especifique lo contrario, un rango de valores, cuando se menciona, incluye tanto los límites superior e inferior del intervalo, así como cualesquier subintervalos entre los mismos.

Haciendo referencia a los dibujos en general, se entenderá que las ilustraciones tienen el propósito de describir realizaciones particulares y no se pretende limitar la divulgación o las reivindicaciones adjuntas a la misma. Los dibujos no están necesariamente a escala, y ciertas características y algunas vistas de los dibujos se pueden mostrar exageradas en escala o en forma esquemática en aras de la claridad y la concisión.

El comportamiento frangible (también denominado en este documento como "frangibilidad") se refiere al comportamiento de fragmentación extrema de un artículo de vidrio. El comportamiento frangible es el resultado del desarrollo de una tensión interna o central CT excesiva dentro del artículo, lo que resulta en la fragmentación contundente o energética del artículo después de la fractura. En artículos de vidrio templados térmicamente, laminados, o reforzados químicamente (por ejemplo, reforzados por intercambio iónico) puede producirse un comportamiento frangible cuando el equilibrio de las tensiones de compresión (CS) en una superficie o región exterior del artículo de vidrio (por ejemplo, una placa o lámina) con tensión de tracción en el centro de la placa de vidrio proporciona energía suficiente para provocar bifurcación en múltiple grietas con expulsión o "lanzamiento" de pequeñas piezas de vidrio y/o partículas del artículo. La velocidad a la que se produce dicha proyección es el resultado del exceso de energía dentro del artículo de vidrio, almacenado como tensión central CT.

La frangibilidad de un artículo de vidrio es una función de la tensión central CT y la tensión de compresión CS. En particular, la tensión central CT dentro de un artículo de vidrio puede calcularse a partir de la tensión de compresión CS. La tensión de compresión CS se mide cerca de la superficie (es decir, dentro de 100 µm), dando un valor máximo de CS y una profundidad medida de la capa de tensión de compresión (también denominada aquí como "profundidad de la capa" o "DOL"). La relación entre el CS y CT viene dada por la expresión:

$$CT = (CS \cdot DOL) / (t - 2 DOL) \quad (1),$$

donde t es el espesor del artículo de vidrio. A menos que se especifique lo contrario, la tensión central CT y la tensión de compresión CS se expresan aquí en megaPascales (MPa), mientras que el espesor t y la profundidad de la capa DOL se expresan en milímetros. La profundidad de la capa de compresión DOL y el valor máximo de tensión de compresión CS que pueden ser diseñados en o proporcionados a un artículo de vidrio están limitados por tal comportamiento frangible. En consecuencia, el comportamiento frangible es una consideración a tener en cuenta en el diseño de diversos artículos de vidrio.

El comportamiento de ruptura se caracteriza por al menos uno de: la rotura del artículo de vidrio reforzado (por ejemplo, una placa o lámina) en varios trozos pequeños (por ejemplo, ≤ 1 mm); el número de fragmentos formados por unidad de área del artículo de vidrio; ramificaciones de múltiples grietas a partir de una grieta inicial en el artículo de vidrio; y la expulsión violenta de al menos un fragmento de una distancia especificada (por ejemplo, aproximadamente 5 cm, o aproximadamente 2 pulgadas) desde su ubicación original; y combinaciones de cualquiera de los comportamientos anteriores de rompimiento (tamaño y densidad), agrietamiento, y de expulsión. Tal como se utilizan aquí, los términos "comportamiento frangible" y "frangibilidad" se refieren a aquellos modos de fragmentación violenta o enérgica de un artículo de vidrio reforzado en ausencia de cualquier restricción externa, tal como revestimientos, capas adhesivas, o similares. Aunque pueden utilizarse revestimientos, capas adhesivas, y similares junto con los artículos de vidrio reforzados descritos aquí, tales restricciones externas no se utilizan en la determinación del comportamiento de frangibilidad o el comportamiento frangible de los artículos de vidrio.

Las Figs. 1a y 1b ilustran ejemplos de comportamiento frangible y comportamiento no frangible de artículos de vidrio reforzado después de un impacto puntual con un penetrador agudo. El ensayo de impacto puntual que se utiliza para determinar el comportamiento frangible incluye un aparato que se suministra a la superficie del artículo de vidrio con una fuerza que es lo suficientemente alta para liberar la energía almacenada internamente presente dentro del artículo de vidrio reforzado. Es decir, la fuerza de impacto puntual es suficiente para crear al menos una nueva grieta en la superficie de la lámina de vidrio reforzado y extender la grieta a través de la región de tensión de compresión CS (es decir, la profundidad de la capa) en la región que se encuentra bajo tensión central CT. La energía de impacto necesaria para crear o activar la grieta en una lámina de vidrio reforzado depende de la tensión de compresión CS y la profundidad de capa DOL del artículo, y por lo tanto de las condiciones bajo las cuales se reforzó la lámina (es decir, las

condiciones utilizadas para reforzar un vidrio por intercambio iónico). Por otra parte, se sometió cada placa de vidrio sometida a intercambio iónico a un contacto de penetración con un dardo agudo suficiente para propagar una grieta en la región interior de la placa, estando la región interior bajo tensión de tracción. La fuerza aplicada a la placa de vidrio era suficiente para alcanzar el comienzo de la región interior, permitiendo así que la energía que impulsa la grieta provenga de las tensiones de tracción en la región interior más que de la fuerza del impacto del dardo en la superficie externa.

Las láminas de vidrio mostradas en las Figuras 1a y 1b son placas de vidrio de aluminosilicato alcalino de 50 mm x 50 mm sometidas a intercambio iónico, cada muestra con un espesor de 0,5 mm. Cada una de las muestras tenía una composición ya sea de 66,7% en moles de SiO_2 ; 10,5% en moles de Al_2O_3 ; 0,64% en moles de B_2O_3 ; 13,8% en moles de Na_2O ; 2,06% en moles de K_2O ; 5,50% en moles de MgO ; 0,46% en moles de CaO ; 0,01% en moles de ZrO_2 ; 0,34% en moles de As_2O_3 ; y 0,007% en moles de Fe_2O_3 ; o 66,4% en moles de SiO_2 ; 10,3% en moles de Al_2O_3 ; 0,60% en moles de B_2O_3 ; 4,0% en moles de Na_2O ; 2,10% en moles de K_2O ; 5,76% en moles de MgO ; 0,58% en moles de CaO ; 0,01% en moles de ZrO_2 ; 0,21% en moles de SnO_2 ; y 0,007% en moles de Fe_2O_3 . Cada una de las placas de vidrio que se muestran en las Figs. 1a y 1b fue sometida a intercambio iónico para lograr una tensión central en un rango de 80 MPa (1b) a 84 MPa (1a).

Con referencia a la Figura 1a, se puede clasificar una placa de vidrio **a** (Fig. 1a) como frangible. En particular, se fragmentó una placa de vidrio en múltiples pedazos pequeños que fueron expulsados, y mostró un alto grado de bifurcación de la grieta a partir de la grieta inicial para producir los pedazos pequeños. Aproximadamente el 50% de los fragmentos son menores de 1 mm de tamaño, y se estima que alrededor de 8 a 10 grietas se desprenden de la grieta inicial. Pedazos de vidrio también fueron expulsados unos 5 cm de la placa de vidrio original **a**, como se observa en la Figura 1a. Un artículo de vidrio que exhiba cualquiera de los tres criterios (es decir, derivación de múltiples grietas, expulsión y fragmentación extrema) descrito aquí anteriormente se clasifica como frangible. Por ejemplo, si un vidrio exhibe excesiva bifurcación solo, pero no exhibe expulsión o fragmentación extrema como se describió anteriormente, el vidrio se caracteriza aún como frangible.

Las placas de vidrio **b**, **c**, (Fig. 1b) y **d** (Fig. 1a) se clasifican como no frangibles. En cada una de estas muestras, la lámina de vidrio se rompe en un pequeño número de piezas grandes. La placa de vidrio **b** (Fig. 2b), por ejemplo, se ha roto en dos pedazos grandes sin bifurcación de la fisura; la placa de vidrio **c** (Fig. 2b) se ha roto en cuatro pedazos con dos grietas que se bifurcan a partir de la grieta inicial; y la placa de vidrio **d** (Fig. 2a) se ha roto en cuatro pedazos con dos grietas que se bifurcan a partir de la grieta inicial. Con base en la ausencia de fragmentos eyectados (es decir, sin piezas de vidrio expulsadas de manera forzada a más de 2 pulgadas desde su ubicación original), sin fragmentos visibles ≤ 1 mm de tamaño, y la cantidad mínima de bifurcación observada de grietas, las muestras **b**, **c**, y **d** se clasifican como no frangibles o sustancialmente no frangibles.

Con base en lo anterior, se puede construir un índice de frangibilidad (Tabla 1) para cuantificar el grado de comportamiento frangible o no frangible de un artículo de vidrio, vitrocerámica, y/o cerámico tras el impacto con otro objeto. Los números de los índices, que van desde 1 para un comportamiento no frangible hasta 5 para un comportamiento altamente frangible, han sido asignados para describir los distintos niveles de frangibilidad o no frangibilidad. Utilizando el índice, la frangibilidad se puede caracterizar en términos de numerosos parámetros: 1) el porcentaje de la población de fragmentos que tienen un diámetro (es decir, dimensión máxima) de menos de 1 mm ("Tamaño del fragmento" en la Tabla 1); 2) el número de fragmentos formados por unidad de área (en este ejemplo, cm^2) de la muestra ("Densidad del fragmento" en la Tabla 1); 3) el número de grietas que se bifurcan desde la grieta inicial formada tras el impacto ("Bifurcación de la grieta" en la Tabla 1); y 4) el porcentaje de la población de fragmentos que se expulsa tras el impacto de más de unos 5 cm (o aproximadamente 2 pulgadas) desde su posición original ("Expulsión" en la Tabla 1).

Tabla 1. Criterios para determinar el grado de frangibilidad y el índice de frangibilidad.

Grado de frangibilidad	Índice de frangibilidad	Tamaño del fragmento ($\% \leq 1$ mm)	Densidad del fragmento (fragmentos/ cm^2)	Bifurcación de la grieta	Expulsión ($\% \geq 5$ cm)
Alta	5	> 20	> 7	> 9	> 6
Media	4	$10 < n \leq 20$ ES ≤ 20	$5 < n \leq 7$	$7 < n \leq 9$	$4 < n \leq 6$
Baja	3	$5 < n \leq 10$	$3 < n \leq 5$	$5 < n \leq 7$	$2 < n \leq 4$
Ninguna	2	$0 < n \leq 5$	$1 < n \leq 3$	$2 < n \leq 5$	$0 < n \leq 2$
	1	0	$n \leq 1$	$n \leq 2$	0

Un índice de frangibilidad se asigna a un artículo de vidrio si el artículo cumple al menos uno de los criterios asociados con un valor particular del índice. Alternativamente, si un artículo de vidrio cumple con los criterios entre dos niveles particulares de frangibilidad, se le puede asignar al artículo un intervalo de índice de frangibilidad (por ejemplo, un índice de frangibilidad de 2-3). Se le puede asignar al artículo de vidrio el valor más alto del índice de frangibilidad, como se determina a partir de los criterios individuales enumerados en la Tabla 1. En muchos casos, no es posible determinar los valores de cada uno de los criterios, tales como la densidad de la fragmentación o el porcentaje de fragmentos expulsados más de 5 cm desde su posición original, que se enumeran en la Tabla 1. Los diferentes criterios se

consideran por lo tanto medidas alternativas individuales de comportamiento frangible y el índice de frangibilidad de tal forma que un artículo de vidrio que cae en un nivel de criterios se le asignará el correspondiente grado de frangibilidad y el índice de frangibilidad. Si el índice de frangibilidad basado en cualquiera de los cuatro criterios que se enumeran en la Tabla 1 es 3 o mayor, el artículo de vidrio se clasifica como frangible.

Aplicando el índice frangibilidad anterior a las muestras que se muestran en las Figuras 1a y 1b, una placa de vidrio **a** fragmentada en múltiples trozos pequeños expulsados y que exhibe un alto grado de bifurcación de la grieta desde la grieta inicial para producir las piezas pequeñas. Aproximadamente el 50% de los fragmentos son menores de 1 mm de tamaño y se estima que alrededor de 8 a 10 grietas bifurcadas a partir de la grieta inicial. Con base en los criterios enumerados en la Tabla 1, una placa de vidrio **a** tiene un índice de frangibilidad de entre aproximadamente 4-5, y se clasifica como que tiene un grado medio-alto de frangibilidad.

Un artículo de vidrio que tiene un índice de frangibilidad de menos de 3 (baja frangibilidad) puede ser considerado como no frangible o sustancialmente no frangible. Las placas de vidrio **b**, **c**, y **d** carecen cada una de fragmentos de un diámetro de menos de 1 mm, múltiples bifurcaciones de la grieta inicial formadas tras el impacto y fragmentos expulsados más de 5 cm desde su posición original. Las placas de vidrio **b**, **c**, y **d** son no frangibles y por lo tanto tienen un índice de frangibilidad de 1 (no frangibles).

Como se discutió previamente, las diferencias observadas en comportamiento entre una placa de vidrio **a**, que exhibió comportamiento frangible, y placas de vidrio **b**, **c** y **d**, que exhibieron un comportamiento no frangible, en las Figs. 1a y 1b pueden atribuirse a diferencias en la tensión central CT entre las muestras analizadas. La posibilidad de tal comportamiento frangible es una consideración en el diseño de diferentes productos de vidrio, tales como placas de cubierta o ventanas para dispositivos electrónicos portátiles o móviles, tales como teléfonos celulares, dispositivos de entretenimiento, y similares, así como para las pantallas de dispositivos terminales de información (IT), tal como ordenadores portátiles. Por otra parte, la profundidad de la capa de compresión DOL y el valor máximo de tensión de compresión CS que pueden ser diseñados en o proporcionados a un artículo de vidrio están limitados por tal comportamiento frangible.

En consecuencia, a fin de evitar frangibilidad, un artículo de vidrio debe ser diseñado para tener una tensión central CT en o por debajo de una tensión central CT crítica o de umbral para el artículo de vidrio para evitar la frangibilidad después del impacto con otro objeto, teniendo en cuenta tanto la tensión de compresión CS como la profundidad de la capa DOL. Con base en observaciones empíricas del comportamiento frangible de artículos de vidrio que tienen espesores mayores que o iguales a aproximadamente 2 mm, la relación entre la cantidad "crítica" o de "umbral" de tensión central que produce un comportamiento frangible inaceptable y el espesor del vidrio **t** se creía hasta ahora que era lineal. Un ejemplo de la tensión central CT de umbral (también denominada aquí como la "CT de umbral") en donde el inicio (también denominado aquí como el valor de tensión central "crítico" o de "umbral") de comportamiento frangible inaceptable se cree que ocurre, se grafica como una función del espesor **t** en la Figura 2 (línea 2).

Los datos representados por la línea 2 mostrados en la Figura 2 se basan en el comportamiento que se observó experimentalmente para una serie de muestras de vidrio de aluminosilicato alcalino reforzadas químicamente, que tienen una composición de cualquiera de 66,7% en moles de SiO₂; 10,5% en moles de Al₂O₃; 0,64% en moles de B₂O₃; 13,8% en mole de Na₂O; 2,06% en moles de K₂O; 5,50% en moles de MgO; 0,46% en moles de CaO; 0,01% en moles de ZrO₂; 0,34% en moles de As₂O₃; y 0,007% en moles de Fe₂O₃; 66,4% en moles de SiO₂; 10,3% en moles de Al₂O₃; 0,60% en moles de B₂O₃; 4,0% en moles de Na₂O; 2,10% en moles de K₂O; 5,76% en moles de MgO; 0,58% en moles de CaO; 0,01% en moles de ZrO₂; 0,21% en moles de SnO₂; y 0,007% en moles de Fe₂O₃, que habían sido reforzadas por intercambio iónico. Cada una de las muestras tenía un espesor de al menos 2 mm. Los datos representados por la línea 2 en la Fig. 2 indican que la relación entre la tensión central CT de umbral (como se determina a partir de la ecuación (1) y CS, DOL, y **t**) y el espesor **t** del vidrio es lineal (denominado en lo sucesivo como "tensión central CT₂ de umbral lineal" o "CT₂") y se describe por la ecuación

$$CT_2 = -15,7 t + 52,5 \quad (2)$$

La ecuación (2) se deriva de los datos experimentales de tensión de compresión y la profundidad de la capa que se obtuvieron para muestras de vidrio reforzado químicamente, teniendo cada una un espesor de al menos 2 mm. Extrapolado a espesores menores, la ecuación (2) proporciona un límite inferior de la CT para los vidrios reforzados descritos en el presente documento. Debido a la relación entre la tensión central, la tensión de compresión, y la profundidad de la capa derivados de los datos obtenidos para muestras en las que el espesor **t** ≥ 2 mm y expresados en la ecuación (2), el comportamiento lineal de la CT₂ de umbral con respecto al espesor **t** limita la cantidad de tensión de compresión y la profundidad de la capa que puede ser creada. En consecuencia, se esperaría que la flexibilidad del diseño para ciertas aplicaciones, particularmente aquellas en las que se utilizan láminas más delgadas de vidrio, esté limitada con base en tal comportamiento lineal esperado. Por ejemplo, se reforzarían las láminas de vidrio para alcanzar los valores de CS y DOL para lograr una tensión central que está por debajo del valor de CT₂ de umbral predicho por la ecuación (2) e ilustrado por la línea 2 en la Figura 2.

Como se describe aquí, la relación entre la cantidad crítica o de umbral de la tensión central CT que produce el comportamiento frangible en artículos de vidrio reforzado y, en particular, artículos de vidrio que tienen un espesor **t** de

menos de 2 mm, se ha encontrado que es no lineal. En consecuencia, se proporciona un artículo de vidrio reforzado, tal como una lámina o placa reforzada que es sustancialmente no frangible (es decir, libre de comportamiento frangible), como se define mediante los criterios descritos en el presente documento, y se muestra esquemáticamente en la Figura 3. Un artículo 300 de vidrio reforzado tiene un espesor t y una región 310 exterior que se extiende desde la superficie 312 hasta una profundidad 314 de capa, y una región 320 interior. La región 310 exterior del artículo 300 de vidrio está reforzada (es decir, reforzada térmicamente o químicamente) a fin de estar bajo una tensión de compresión CS. La tensión de compresión CS en la región 310 exterior da lugar a una tensión central CT, o tensión de tracción, en la región 320 interior, que equilibra la tensión de compresión. La profundidad de la capa DOL 314 de tensión de compresión es la profundidad desde la superficie hasta el punto donde la tensión de compresión medida se reduce a una tensión cero en el límite con la zona de tensión de tracción (región 320 interior). La relación entre la tensión central CT y la tensión de compresión CS está dada por la ecuación (1), anteriormente presentada:

$$CT = (CS \cdot DOL) / (t - 2 DOL) \quad (1).$$

Con referencia a la Figura 2, realmente ocurre una tensión central de umbral (CT de umbral) en la que el inicio (también denominado en este documento como la tensión central crítica o de umbral) de comportamiento frangible inaceptable que se representa gráficamente como una función del espesor t y representada por la línea 1 en la Figura 2. La línea 1 se basa en el comportamiento observado experimentalmente de vidrios de aluminosilicato alcalino que tienen una composición de cualquiera de 66,7% en moles de SiO_2 ; 10,5% en moles de Al_2O_3 ; 0,64% en moles de B_2O_3 ; 13,8% en moles de Na_2O ; 2,06% en moles de K_2O ; 5,50% en moles de MgO ; 0,46% en moles de CaO ; 0,01% en moles de ZrO_2 ; 0,34% en moles de As_2O_3 ; y 0,007% en moles de Fe_2O_3 ; o 66,4% en moles de SiO_2 ; 10,3% en moles de Al_2O_3 ; 0,60% en moles de B_2O_3 ; 4,0% en moles de Na_2O ; 2,10% en moles de K_2O ; 5,76% en moles de MgO ; 0,58% en moles de CaO ; 0,01% en moles de ZrO_2 ; 0,21% en moles de SnO_2 ; y 0,007% en moles de Fe_2O_3 que había sido sometida a intercambio iónico. Los datos representados por la línea 1 indican que la relación entre la tensión central CT (denominada en lo sucesivo como "tensión central CT_1 de umbral no lineal" o " CT_1 ") y el espesor t del vidrio es en realidad no lineal y se describe por la ecuación

$$CT_1 \leq -38.7 \ln(t) + 48.2 \quad (3)$$

La ecuación (3) se deriva a partir de mediciones experimentales de tensiones de compresión CS y profundidades de capa DOL de muestras de vidrio de aluminosilicato alcalino sometidas a intercambio iónico, cada una teniendo un espesor de menos de aproximadamente 1,4 mm. Se ha observado que los artículos de vidrio tienen una tensión central de umbral no lineal CT_1 que es mayor que la tensión central lineal CT_2 definida por la relación lineal previamente esperada entre CT y t representada por la ecuación (2). Por consiguiente, se describe un intervalo inesperado de tensión central CT_1 en el que el comportamiento frangible inaceptable se reduce al mínimo o está ausente mediante la ecuación

$$-15.7 t + 52.5 \leq CT_1 \leq -38.7 \ln(t) + 48.2 \quad (4)$$

La relación no lineal entre la CT_1 máxima permitida con el espesor del artículo de vidrio, ejemplificada por la línea 1 de la Figura 2 y la ecuación (3) es inesperada a la luz del comportamiento observado previamente para muestras de vidrio reforzadas más gruesas de composiciones similares o idénticas. Si la relación entre CT y el espesor fuera lineal (CT_2), como se demuestra por la línea 2 de la Figura 2 y se expresa en la ecuación (2), la frangibilidad del umbral de CT para espesores de partes que van desde aproximadamente 0,2 hasta 2 mm sería menor que la determinada a partir de la ecuación (3), y al menos una de CS y DOL sería correspondientemente limitada. La profundidad de la capa de compresión (DOL) y el valor máximo de tensión de compresión CS con espesores bajos también tendría que ser reducidos. Tales reducciones en CS y DOL en estos intervalos, según lo dictado por el comportamiento lineal que se muestra en la Fig. 2 limitaría la flexibilidad del diseño para ciertas aplicaciones.

El comportamiento lineal esperado anteriormente de la CT de umbral (CT_2 , expresada por la línea 2 de la Fig. 2) no proporciona ninguna sugerencia de una relación no lineal entre el límite de CT de umbral real (CT_1) para la frangibilidad t (línea 1 de la Fig. 2) como una función del espesor. Para ilustrar aún más este resultado inesperado, la Tabla 2 enumera la tensión central CT_1 de umbral no lineal real calcula utilizando la ecuación (3) de la línea 1 de la Fig. 2, descrita aquí, la tensión central CT_2 de umbral lineal calculada utilizando la ecuación (2) de la línea 2 de la Figura 2, y la diferencia entre los valores de CT de umbral ($CT_1 - CT_2$) calculados usando las ecuaciones (2) y (3) para espesores de vidrio seleccionados.

Tabla 2.

t (mm)	$CT_1 - 38.7 \ln(t) + 48.2$ (MPa)	$CT_2 - 15.7 t + 52.5$ (MPa)	$(CT_1 - CT_2) (-38.7 \ln(t) + 48.2) - (-15.7 t + 52.5)$ (MPa)
1.5	32.5	28.9	3.6
1.25	37.6	32.9	4.7
1.0	48.2	36.8	11.4
0.75	59.3	40.7	18.6
0.5	75.0	44.7	30.4
0.3	94.8	47.8	47.0

Como puede observarse a partir de los valores enumerados en la Tabla 2, la diferencia ($CT_1 - CT_2$) entre el CT_2 de umbral esperado predicho (ecuación (2)) y la CT_1 de umbral real predicho por la relación no lineal (ecuación (3)) aumenta con la disminución del espesor t . Como CT se relaciona con el espesor t , la profundidad de la capa DOL, y la tensión de compresión CS (ecuación (1)), mayores los valores de CT de umbral predichos por la relación no lineal (CT_1 ; ecuación (3)) descrita en este documento proporcionan un mayor intervalo de valores de CS y el DOL que se pueden utilizar para diseñar y preparar una lámina de vidrio reforzado que exhibe un comportamiento no frangible; es decir, tiene un índice de frangibilidad que es menor que 3. Como resultado, se pueden elaborar artículos de vidrio reforzado no frangibles con ciertos espesores y reforzados de manera que tengan una mayor tensión central CT de umbral de lo que se creía posible.

En una realización, el artículo 300 de vidrio reforzado es sustancialmente no frangible, o libre de comportamiento frangible, como se ha descrito anteriormente en este documento. Es decir, el artículo 300 de vidrio reforzado tiene un índice de frangibilidad, como se describe en la Tabla 1 en el presente documento, de menos de 3.

Los datos mostrados en la línea 2 de la Figura 1 no proporcionan ninguna sugerencia de comportamiento no lineal del límite de CT de umbral CT_1 para frangibilidad como una función del espesor. Como puede observarse a partir de los valores enumerados en la Tabla 2, la diferencia entre la CT de umbral predicho por la ecuación (2) y la CT de umbral predicha por la relación no lineal (ecuación 3) aumenta con la disminución del espesor t .

Los artículos de vidrio reforzado descritos en este documento pueden comprender numerosas composiciones. En una realización, comprende un vidrio de aluminosilicato alcalino. En algunas realizaciones, el vidrio de aluminosilicato alcalino comprende, consiste esencialmente en, o consiste en: 60-70% en moles de SiO_2 ; 6-14% en moles de Al_2O_3 ; 0-15% en moles de B_2O_3 ; 0-15% en moles de Li_2O ; 0-20% en moles de Na_2O ; 0-10% en moles de K_2O ; 0-8% en moles de MgO ; 0-10% en moles de CaO ; 0-5% en moles de ZrO_2 ; 0-1% en moles de SnO_2 ; 0-1% en moles de CeO_2 ; menos de 50 ppm de As_2O_3 ; y menos de 50 ppm de Sb_2O_3 ; en donde $12\% \text{ en moles} \leq Li_2O + Na_2O + K_2O \leq 20\% \text{ en moles}$ y $0\% \text{ en moles} \leq MgO + CaO \leq 10\% \text{ en moles}$. En otras realizaciones, el vidrio de aluminosilicato alcalino comprende, consiste esencialmente en, o consiste en: 64% en moles de $SiO_2 \leq 68\% \text{ en moles}$; 12% en moles $\leq Na_2O \leq 16\% \text{ en moles}$; 8% en moles $\leq Al_2O_3 \leq 12\% \text{ en moles}$; 0% en moles $\leq B_2O_3 \leq 3\% \text{ en moles}$; 2% en moles $\leq K_2O \leq 5\% \text{ en moles}$; 4% en moles $\leq MgO \leq 6\% \text{ en moles}$; y 0% en moles $\leq CaO \leq 5\% \text{ en moles}$, en donde: $66\% \text{ en moles} \leq SiO_2 + B_2O_3 + CaO \leq 69\% \text{ en moles}$; $Na_2O + K_2O + B_2O_3 + MgO + CaO + SrO > 10\% \text{ en moles}$; $5\% \text{ en moles} \leq MgO + CaO + SrO \leq 8\% \text{ en moles}$; $(Na_2O + B_2O_3) - Al_2O_3 \leq 2\% \text{ en moles}$; $2\% \text{ en moles} \leq Na_2O - Al_2O_3 \leq 6\% \text{ en moles}$; y $4\% \text{ en moles} \leq (Na_2O + K_2O) - Al_2O_3 \leq 10\% \text{ en moles}$. En una tercera realización, el vidrio de aluminosilicato alcalino comprende, consiste esencialmente en, o consiste en: 5-50% en peso de SiO_2 ; 2-20% en peso de Al_2O_3 ; 0-15% en peso de B_2O_3 ; 1-20% en peso de Na_2O ; 0-10% en peso de Li_2O ; 0-10% en peso de K_2O ; y 0-5% en peso ($MgO + CaO + SrO + BaO$); 0-3% en peso ($SrO + BaO$); y 0-5% en peso ($ZrO_2 + TiO_2$), en donde $0 \leq (Li_2O + K_2O)/Na_2O \leq 0.5$.

En una realización particular, el vidrio de aluminosilicato alcalino tiene la composición: 66,7% en moles de SiO_2 ; 10,5% en moles de Al_2O_3 ; 0,64% en moles de B_2O_3 ; 13,8% en moles de Na_2O ; 2,06% en moles de K_2O ; 5,50% en moles de MgO ; 0,46% en moles de CaO ; 0,01% en moles de ZrO_2 ; 0,34% en moles de As_2O_3 ; y 0,007% en moles de Fe_2O_3 . En otra realización particular, el vidrio de aluminosilicato alcalino tiene la composición: 66,4% en moles de SiO_2 ; 10,3% en moles de Al_2O_3 ; 0,60% en moles de B_2O_3 ; 4,0% en moles de Na_2O ; 2,10% en moles de K_2O ; 5,76% en moles de MgO ; 0,58% en moles de CaO ; 0,01% en moles de ZrO_2 ; 0,21% en moles de SnO_2 ; y 0,007% en moles de Fe_2O_3 . El vidrio de aluminosilicato alcalino está, en algunas realizaciones, sustancialmente libre de litio, mientras que en otras realizaciones, el vidrio de aluminosilicato alcalino está sustancialmente libre de al menos un elemento de arsénico, antimonio, y bario.

Los ejemplos no limitantes de tales vidrios de aluminosilicato alcalino se describen en la solicitud de patente de Estados Unidos No. 11/888,213, por Adam J. Ellison y colaboradores, titulado "Down-Drawable, Chemically Strengthened Glass for Cover Plate," presentada el 31 de julio de 2007, que reivindica prioridad de la solicitud de patente provisional de los Estados Unidos No. 60/930.808, presentada el 22 de mayo de 2007, y que tiene el mismo título; la solicitud de patente de los Estados Unidos No. 12/277,573, por Matthew J. Dejneka y colaboradores, titulada "Glasses Having Improved Toughness and Scratch Resistance," presentada el 25 de noviembre de 2008, que reivindica prioridad de la solicitud de patente provisional de los Estados Unidos No. 61/004,677, presentada el 29 de noviembre de 2007, y que tiene el mismo título; la solicitud de patente de los Estados Unidos No. 12/392.577, por Matthew J. Dejneka y colaboradores, titulada "Finishing Agents for Silicate Glasses," presentada el 25 de febrero de 2009, que reivindica prioridad de la solicitud provisional de patente de los Estados Unidos No. 61/067,130, presentada el 26 de febrero de 2008, y que tiene el mismo título; la solicitud de patente de los Estados Unidos No. 12/393.241 por Matthew J. Dejneka y colaboradores, titulada "Ion-Exchanged, Fast Cooled Glasses," presentada el 26 de febrero de 2009, que reivindica prioridad de la solicitud provisional de patente de los Estados Unidos No. 61/067,732, presentada el 29 de febrero de 2008 y que tiene el mismo título.

En una realización, los artículos de vidrio descritos en este documento, tales como el artículo 300 de vidrio, se refuerzan químicamente por intercambio iónico. En este proceso, los iones en la capa superficial del vidrio son reemplazados por - o intercambiados con - iones más grandes que tienen la misma valencia o estado de oxidación. En aquellas realizaciones en las que el artículo de vidrio comprende, consiste esencialmente en, o consiste en un vidrio de

aluminosilicato alcalino, los iones en la capa superficial del vidrio y los iones más grandes son cationes de metales alcalinos monovalentes, tales como Li^+ (cuando está presente en el cristal), Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ . Alternativamente, los cationes monovalentes en la capa superficial pueden ser reemplazados con cationes monovalentes distintos de los cationes de metales alcalinos, tales como Ag^+ o similares.

Los procesos de intercambio iónico se llevan a cabo típicamente por inmersión de un artículo de vidrio en un baño de sal fundida que contiene los iones más grandes para ser intercambiados con los iones más pequeños en el vidrio. Se apreciará por los expertos en la técnica que los parámetros para el proceso de intercambio de iones, incluyendo, pero no limitado a, composición del baño y la temperatura, tiempo de inmersión, el número de inmersiones del vidrio en un baño de sal (o baños), el uso de múltiples baños de sal, etapas adicionales, tales como recocido, lavado, y similares, son generalmente determinados por la composición del vidrio y la profundidad deseada de la capa y la tensión de compresión del vidrio como resultado de la operación de refuerzo. A modo de ejemplo, el intercambio iónico de los vidrios que contienen metales alcalinos se puede lograr por inmersión en al menos un baño fundido que contiene una sal tal como, pero no limitado a, nitratos, sulfatos, cloruros y del ion de metal alcalino más grande. La temperatura del baño de sal fundida típicamente está en un intervalo de aproximadamente 380°C hasta aproximadamente 450°C , mientras que los tiempos de inmersión van desde aproximadamente 15 minutos hasta aproximadamente 16 horas. Sin embargo, también se pueden utilizar temperaturas y tiempos de inmersión diferentes de los descritos anteriormente. Tales tratamientos de intercambio iónico típicamente dan como resultado vidrios de aluminosilicato alcalino reforzado que tienen profundidades de capa que van desde aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}$ hasta al menos $50\text{ }\mu\text{m}$ con un intervalo de tensión de compresión que varía desde aproximadamente 200 MPa hasta aproximadamente 800 MPa, y una tensión central de menos de aproximadamente 100 MPa.

Los ejemplos no limitantes de los procesos de intercambio iónico se proporcionan en las solicitudes de patente estadounidenses y solicitudes de patentes provisionales que han sido referenciadas anteriormente aquí. Además, se describen ejemplos no limitantes de los procesos de intercambio de iones en los que el vidrio se sumerge en múltiples baños de intercambio iónico, con etapas de lavado y/o de recocido entre inmersiones, en la solicitud de patente provisional de los Estados Unidos No. 61/079,995, por Douglas C. Allan y colaboradores, titulado "Glass with Compressive Surface for Consumer Applications", presentada el 11 de julio de 2008, en el que el vidrio se refuerza mediante inmersión en múltiples y sucesivos tratamientos de intercambio iónico en baños de sal de diferentes concentraciones; y la solicitud de patente provisional de los Estados Unidos No. 61/084.398, por Christopher M. Lee y colaboradores, titulado "Dual Stage Ion Exchange for Chemical Strengthening of Glass", presentada el 29 de julio de 2008, en el que el vidrio que es reforzado por intercambio de iones en un primer baño se diluye con un ion efluente, seguido por inmersión en un segundo baño que tiene una concentración menor del ión efluente que el primer baño. Los contenidos de las solicitudes de patente provisionales de los Estados Unidos Nos. 61/079,995 y 61/084,398 se incorporan aquí por referencia en su totalidad.

En una realización, el vidrio puede ser estirado hacia abajo por procesos conocidos en la técnica, tales como retirado por rendija, retirado por fusión, nuevo retirado, y similares, y tiene una viscosidad líquida de al menos 130 kilopoise.

En algunas realizaciones, el artículo de vidrio reforzado tiene un espesor de hasta aproximadamente 2 mm, y, en una realización particular, el espesor está en un intervalo desde aproximadamente 0,2 mm hasta aproximadamente 2 mm. En otra realización, el espesor del artículo de vidrio se encuentra en un intervalo de aproximadamente 0,5 mm hasta aproximadamente 0,75 mm y, en otra realización, desde aproximadamente 0,9 mm hasta aproximadamente 2 mm. En una realización particular, la región exterior del artículo de vidrio reforzado tiene una profundidad de capa de al menos $30\text{ }\mu\text{m}$ y una tensión de compresión de al menos 600 MPa.

También se proporcionan métodos de fabricación de un artículo de vidrio reforzado que sea sustancialmente no frangible, o libre de comportamiento frangible, (es decir, que tenga un índice de frangibilidad, como se describe en el presente documento, de menos de 3). Se proporciona primero un artículo de vidrio que tiene un espesor t . El artículo de vidrio, en una realización, es un vidrio de aluminosilicato alcalino, tal como aquellos descritos anteriormente en este documento. Se crea una tensión de compresión CS en una región exterior del artículo de vidrio para reforzar el artículo de vidrio. La tensión de compresión CS es suficiente para generar una tensión central CT en una región central del artículo de vidrio de tal manera que $CT \leq -38,7 \ln(t) + 48,2$. En una realización, la tensión de compresión CS es suficiente para generar una tensión central CT en una región central del artículo de vidrio de tal manera que $-15,7 t + 52,5 \leq CT \leq -38,7 \ln(t) + 48,2$.

En una realización, la tensión de compresión se crea mediante reforzamiento químico del artículo de vidrio, por ejemplo, mediante los procesos de intercambio de iones, previamente descritos en este documento, en donde se intercambia una pluralidad de primeros iones metálicos en la región exterior del artículo de vidrio con una pluralidad de segundos iones metálicos de manera que la región exterior comprende la pluralidad de segundos iones metálicos. Cada uno de los primeros iones metálicos tienen un primer radio iónico y cada uno de los segundos iones metálicos alcalinos tiene un segundo radio iónico. El segundo radio iónico es mayor que el primer radio iónico, y la presencia de los segundos iones metálicos alcalinos más grandes en la región exterior crea la tensión de compresión en la zona exterior.

Al menos uno de los primeros iones metálicos y segundos iones metálicos son preferiblemente iones de un metal alcalino. Los primeros iones pueden ser iones de litio, sodio, potasio, y rubidio. Los segundos iones metálicos pueden

ser iones de uno de sodio, potasio, rubidio, y cesio, con la condición de que el segundo ion metálico alcalino tiene un radio iónico mayor que el radio iónico del primer ion metálico alcalino.

Los artículos 300 de vidrio reforzado (como el artículo 300 de vidrio, que se muestra en la Fig. 3) se pueden utilizar como una placa de cubierta de protección (como se usa aquí, el término "placa de cubierta" incluye ventanas o similares) para aplicaciones de pantalla y de pantalla táctil, como, pero no limitado a, dispositivos de comunicación y entretenimiento portátiles, tales como dispositivos telefónicos, reproductores de música, reproductores de vídeo, o similares; y, como una pantalla de visualización para el terminal relacionado con información (IT) (por ejemplo, ordenadores portátiles o computadoras portátiles); así como en otras aplicaciones.

Aunque las realizaciones típicas han sido expuestas para el propósito de ilustración, la descripción anterior no debe ser considerada como una limitación en el alcance de la descripción o de las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, los procesos distintos de intercambio iónico pueden utilizarse para reforzar químicamente el vidrio y se pueden usar diferentes medios para reforzar el vidrio en combinación con cada uno de los otros para lograr una tensión de compresión en el vidrio. En una realización alternativa, los iones metálicos, tales como plata o similares, se pueden usar en lugar de - o en combinación con - iones metálicos alcalinos en el proceso de intercambio de iones. En consecuencia, pueden presentarse diversas modificaciones, adaptaciones y alternativas para un experto en la técnica sin apartarse del espíritu y alcance de la presente descripción o en las reivindicaciones adjuntas.

Reivindicaciones

- 5 1. Un artículo de vidrio reforzado, teniendo el artículo de vidrio reforzado un espesor t entre 0,2 mm y 0,5 mm y que comprende:
 - una región exterior, la región exterior extendiéndose desde una superficie del artículo hasta una profundidad de capa DOL dentro del artículo, en donde la región exterior se encuentra bajo una tensión de compresión CS, en donde la DOL es de al menos 30 μm y la CS es al menos de 600 MPa; y
 - 10 una región interior, en la que la región interior está bajo una tensión central CT, en donde $CT \text{ (MPa)} > -15,7 \text{ (MPa/mm)} \cdot t \text{ (mm)} + 52,5 \text{ (MPa)}$, y en donde el artículo de vidrio reforzado es sustancialmente no frangible cuando se somete a un impacto puntual que es suficiente para romper el artículo de vidrio reforzado, en donde el artículo de vidrio reforzado tiene una índice de frangibilidad de menos de 3, y en donde CT se calcula mediante la ecuación $CT = (CS * DOL)/(t - 2 DOL)$.
- 15 2. El artículo de vidrio reforzado de la reivindicación 1, en donde el artículo de vidrio reforzado tiene un espesor $t < 0.5$ mm.
- 20 3. El artículo de vidrio reforzado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el artículo de vidrio reforzado comprende un vidrio de aluminosilicato alcalino.
- 25 4. El artículo de vidrio reforzado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el vidrio de aluminosilicato alcalino comprende: 60-70% en moles de SiO_2 ; 6-14% en moles de Al_2O_3 ; 0-15% en moles de B_2O_3 ; 0-15 % en moles de Li_2O ; 0-8% en moles de MgO ; 0-20% en moles de Na_2O ; 0-10% en moles de K_2O ; 0-10% en moles de CaO ; 0-5% en moles de ZrO_2 ; 0-1% en moles de SnO_2 ; 0-1% en moles de CeO_2 ; menos de 50 ppm de As_2O_3 ; y menos de 50 ppm de Sb_2O_3 ; en donde $12\% \text{ en moles} \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20\% \text{ en moles}$ y $0\% \text{ en moles} \leq \text{MgO} + \text{CaO} \leq 10\% \text{ en moles}$.
- 30 5. El artículo de vidrio reforzado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la región exterior se refuerza por intercambio iónico.

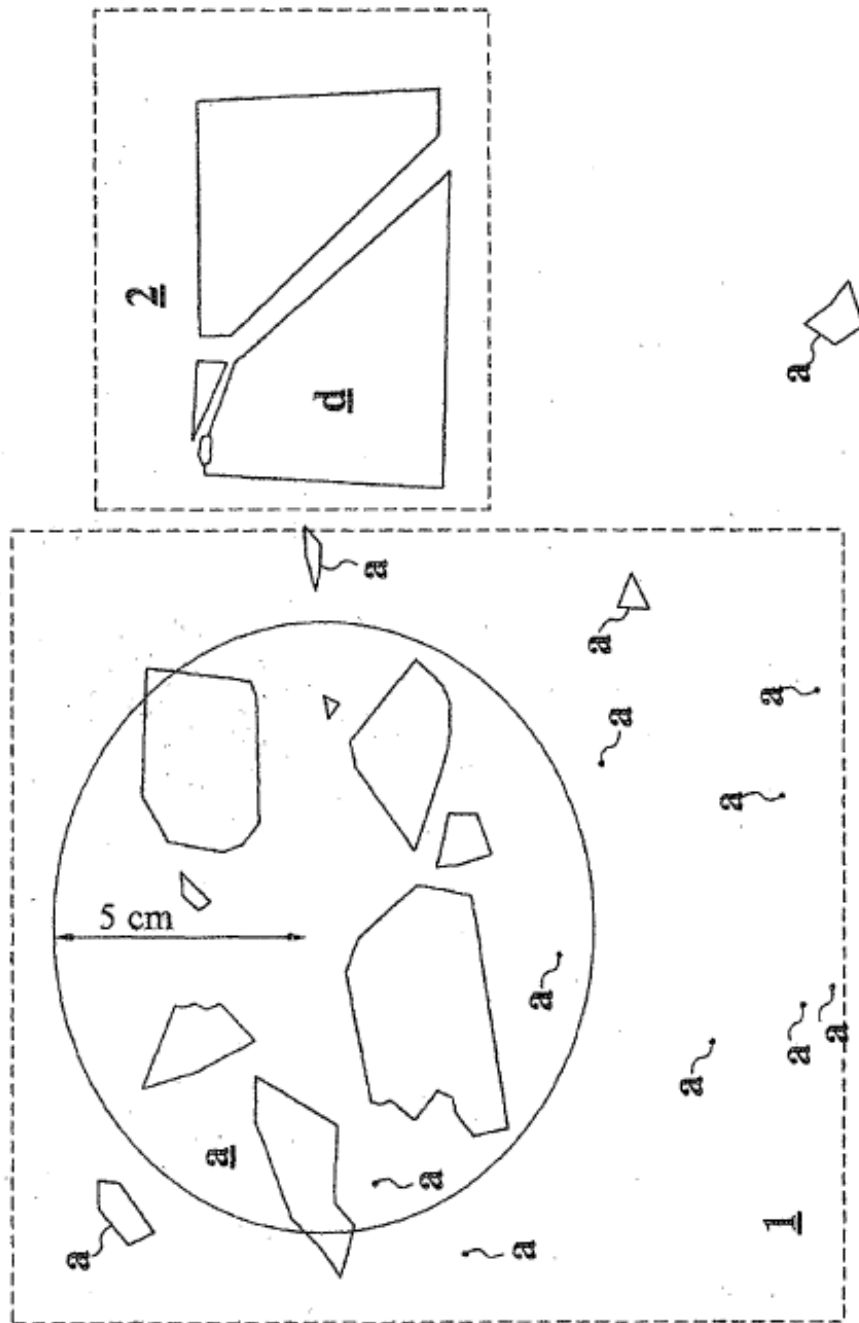


FIG. 1a

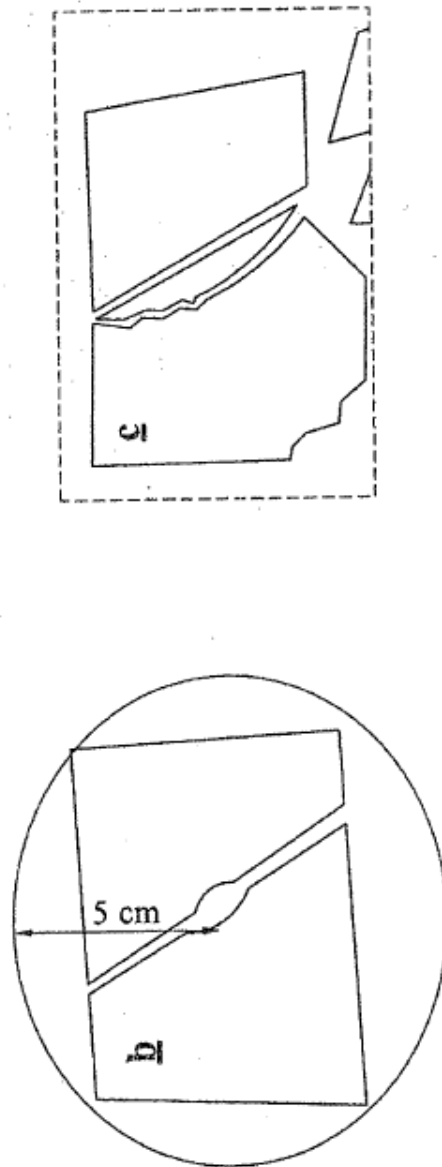


FIG. 1b

FIG. 2

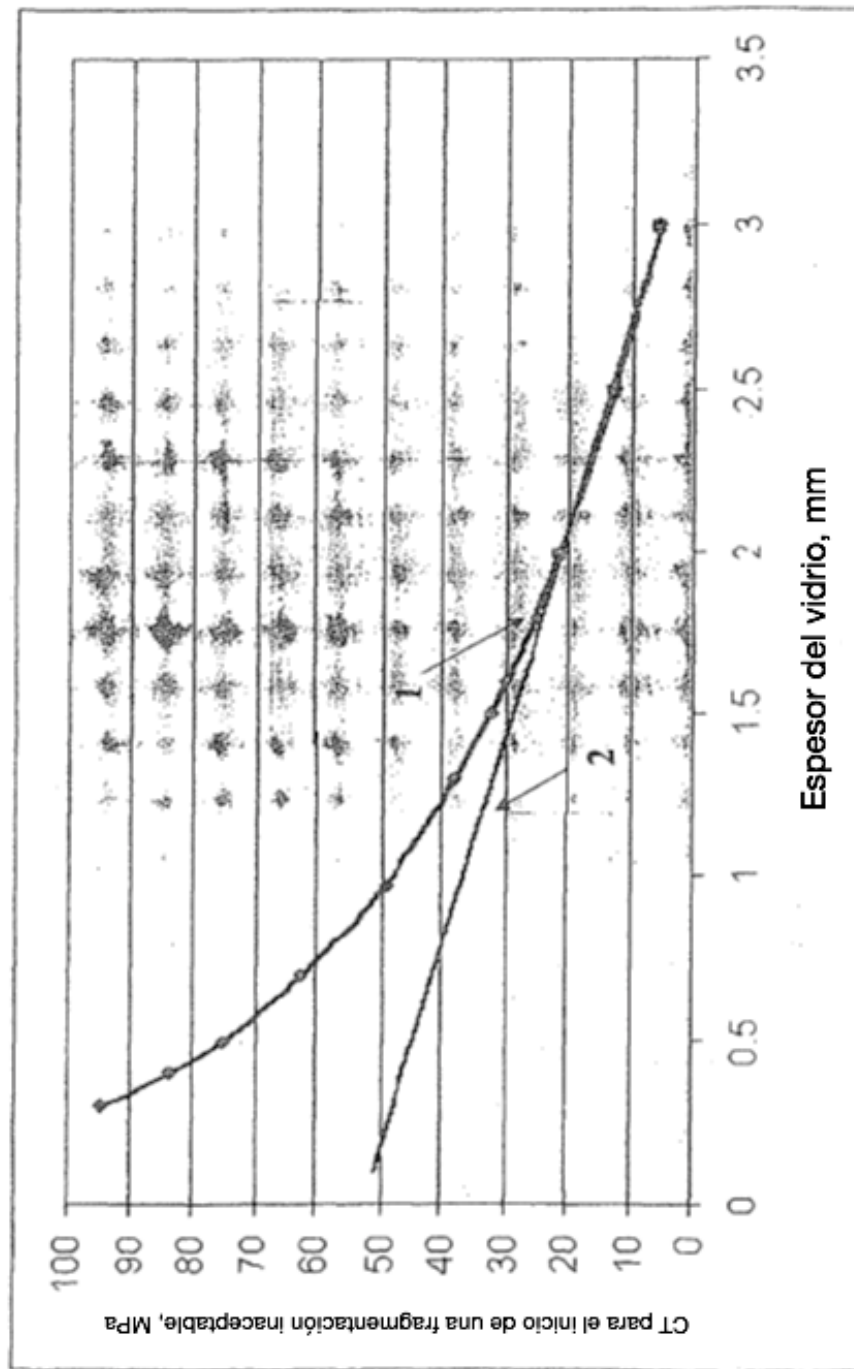


FIG. 3

