(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 623 174**

(51) Int. Cl.:

B32B 17/10 (2006.01)
B64C 1/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2011 PCT/FR2011/053062**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12085433**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11817399 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2655056**

(54) Título: **Acristalamiento de seguridad**

(30) Prioridad:

20.12.2010 FR 1060784

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2017

(73) Titular/es:

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18 avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

(72) Inventor/es:

ROUBY, MICHEL;
CHAUSSADE, PIERRE y
DESCUSSE, CATHERINE

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 623 174 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

Acristalamiento de seguridad

La presente invención se refiere a un acristalamiento de seguridad para el que se investigan las propiedades de resistencia de penetración, absorción de energía (como la producida por un impacto), y de antigolpes y antiarañazos de manera que garantice un mantenimiento duradero de una gran calidad óptica de transparencia. En particular, este acristalamiento se puede utilizar en un vehículo de transporte, principalmente aéreo, que puede estar sometido a impactos inesperados por parte de aves, por ejemplo.

Por la patente EP 707 951 B1 se conoce un acristalamiento que comprende un sustrato de vidrio y una lámina compleja de material plástico que comprende una capa de poli(vinil-butiral) plastificado y una película de poliéster provista de un revestimiento resistente a arañazos y a la abrasión, en la que una capa de adhesivo de poliuretano termoplástico está interpuesta entre el sustrato de vidrio y la capa de poli(vinil-butiral) de la lámina compleja de material plástico.

Los autores de la invención han encontrado ahora que las funcionalidades deseadas del acristalamiento definidas anteriormente son susceptibles de ser mejoradas para una mayor adherencia de la película de poliéster con la capa de poli(vinil-butiral).

Con este fin, la invención tiene por objeto un acristalamiento que comprende un sustrato de vidrio y una lámina compleja de material plástico que comprende una capa de poli(vinil-butiral) plastificado y una película de poliéster provista de un revestimiento resistente a arañazos y a la abrasión, estando una capa de adhesivo de poliuretano termoplástico interpuesta entre el sustrato de vidrio y la capa de poli(vinil-butiral) de la lámina compleja de material plástico, caracterizado porque la adherencia de la película de poliéster a la capa de poli(vinil-butiral), medida aplicando a una banda de 1 cm de ancho de la película de poliéster una tracción perpendicular a la superficie del acristalamiento con una velocidad de tracción de 5 cm/min, es al menos igual a 3 (preferiblemente 4 y de manera especialmente preferible 5) daN/cm.

Este valor, más elevado que en los acristalamientos de este tipo conocidos en la actualidad, proporciona una mejor y duradera resistencia a los impactos sufridos en las condiciones de utilización previstas, en especial en los impactos de aves. Se mide en todas las condiciones de utilización del acristalamiento, en especial temperatura, humedad, salinidad, comprendidas a lo largo de toda su vida útil.

La capa de adhesivo de poliuretano permite conservar una buena adherencia de la lámina compleja por medio de su capa de PVB con el sustrato de vidrio, en condiciones de temperatura y humedad muy variables.

La combinación así obtenida en un acristalamiento de tipo "bicapa" de una capa adhesiva y de un absorbedor de energía de poliuretano y de una capa de absorbedor de energía de PVB permite conservar las buenas propiedades antipenetración y/o antiastillado del acristalamiento en un muy amplio intervalo de temperaturas y, especialmente, a bajas temperaturas, es decir a temperaturas inferiores a 0 ºC e incluso inferiores a -20 ºC.

El revestimiento resistente a arañazos y a la abrasión puede ser un revestimiento duro basado en polisiloxano o similar.

Según la invención, la adherencia de la película de poliéster a la capa de poli(vinil-butiral) se mide a una velocidad de tracción de 5 cm/min, aunque se aclara, sin embargo, que esta velocidad está comprendida entre 2 y 5 cm/min, pudiendo ser igual a 2 cm/min sin que el valor de adherencia medido apenas cambie.

Los autores de la invención han determinado además que la adherencia de la película de poliéster a la capa de poli(vinil-butiral) es como máximo igual a 8, preferiblemente 7 daN/cm, a fin de permitir la liberación gradual de la película de poliéster de la capa de poli(vinil-butiral) en el momento de un impacto con aves o similar. En caso de mayor adherencia, un choque con aves provoca la ruptura de la película de poliéster (PET): la lámina compleja de material plástico se comporta entonces como un bloque monolítico, y comienza a perder sus propiedades a prueba de astillado.

El sustrato de vidrio puede ser un sustrato laminado o un sustrato monolítico. La o las láminas de vidrio pueden ser de vidrio recocido, o de vidrio templado térmicamente o templado químicamente.

Varias composiciones de vidrio se emplean preferiblemente:

- un vidrio silicosodocálcico,
- un vidrio esencialmente exento de CaO, como se describe en la solicitud de patente WO 98/46537,
- un vidrio que presenta, bajo la forma de una lámina de 3,2, respectivamente 4 mm de espesor, una transmisión lumínica T_L y/o una transmisión energética T_E de al menos 90 %; es particularmente ventajoso para la visión nocturna con gafas de visor infrarrojo de amplificación.

Para cuantificar la transmisión del vidrio en la región del visible, se define así un factor de transmisión lumínica, a menudo abreviado "T_L", calculado entre 380 y 780 nm y reducido a un espesor de vidrio de 3,2 o 4 mm, según la norma ISO 9050: 2003, teniendo en cuenta, por consiguiente, el iluminante D65 tal como se define en la norma ISO/CIE 10526 y el observador de referencia colorimétrica C.I.E. 1931 como se define en la norma ISO/CIE 10527. Para cuantificar la transmisión del vidrio en la región que abarca el visible y el infrarrojo solar (también llamado "infrarrojo cercano"), se define un factor de transmisión energética, llamado "transmisión energética", abreviado "T_E", calculado según la norma ISO 9050 y reducido a un espesor de vidrio de 3,2 o 4 mm. Según la norma ISO 9050, la gama de longitudes de onda utilizadas para el cálculo varía de 300 a 2.500 nm.

Se sabe que para lograr valores T_E y T_L superiores a 90 %, debe disminuirse al máximo el contenido total de óxido de hierro en el vidrio. El óxido de hierro, presente como impureza en la mayor parte de las materias primas naturales utilizadas en las fábricas de vidrio (arena, feldespato, piedra caliza, dolomita,...) absorbe a la vez en la región del visible y en la del ultravioleta cercano (absorción debida al ion férrico Fe^{3+}) y sobre todo en la región del visible y del infrarrojo cercano (absorción debida al ion ferroso Fe^{2+}). Con las materias primas naturales normales, el contenido en peso total de óxido de hierro es del orden de 0,1 % (1.000 ppm). Las transmisiones de más de 90 % requieren no obstante reducir el contenido de óxido de hierro a menos de 0,02 % o 200 ppm, incluso menos de 0,01 % (100 ppm), lo que impone la elección de materias primas especialmente puras y aumenta el coste del producto final.

Para aumentar aún más la transmisión del vidrio, también se conoce disminuir el contenido de hierro ferroso en favor del contenido de hierro férrico, por lo tanto, oxidar el hierro presente en el vidrio. Se pretenden así vidrios que tengan un "redox" lo más pequeño posible, idealmente cero o casi cero, siendo el redox definido como la relación entre el contenido en peso de FeO (hierro ferroso) y el contenido en peso del óxido de hierro total (expresado en forma de Fe_2O_3). Este número puede variar entre 0 y 0,9, correspondiendo el cero redox a un vidrio totalmente oxidado.

Los vidrios que comprenden contenidos normales de óxido de hierro, del orden de 1.000 ppm o más, presentan naturalmente redox de aproximadamente 0,25. Por el contrario, los vidrios que comprenden cantidades pequeñas de óxido de hierro, en especial menos de 200 ppm, incluso menos de 150 ppm, tienen una tendencia natural a presentar redox elevados, superiores a 0,4 o incluso aún a 0,5. Esta tendencia se debe probablemente a un desplazamiento del equilibrio de la oxidorreducción del hierro en función del contenido de óxido de hierro.

De este modo, una de las composiciones de vidrio preferidas para la puesta en práctica de la invención tiene un contenido de óxido de hierro de, como máximo, 150 o, mejor, 100 ppm, y un redox como máximo igual a 0,3, preferiblemente 0,2.

Para permitir la visión nocturna con gafas de visor infrarrojo de amplificación en las mejores condiciones, el acristalamiento de la invención, con un espesor orientativo del vidrio de 3, respectivamente 4 mm, provisto de una capa de calentamiento de tipo ITO (óxido de indio dopado con estaño), de poliuretano termoplástico y de la lámina compleja de material plástico Spallshield®, presenta así, ventajosamente, valores de T_L y/o T_E al menos iguales a 75, preferiblemente 80 o incluso 85 %.

Sin embargo, el uso de vidrio menos transparente, en especial tintado en masa, o vidrio revestido con una capa de protección solar, tal como de plata, entra igualmente en el marco de la invención.

En efecto, en el caso de una aplicación en la que visión nocturna no es tan importante es también ventajoso aprovechar el sustrato de vidrio para la función de protección solar: bien utilizando vidrio tintado en masa, del tipo del tinte funcional en el automóvil que permite reducir la transmisión lumínica y energética, o bien utilizando capas de protección solar basadas en plata. En algunos casos, se solicita que el vidrio pueda ser calentado, para asegurar la descongelación y desempañado en todas las circunstancias. El vidrio está entonces provisto de una capa de ITO, óxido de indio dopado con estaño (INDIEX®, marca registrada por Saint-Gobain Glass France), entre dos conductores de corriente de esmalte de plata. Si el vidrio debe ser a la vez protector solar y calefactable, el vidrio puede ser ventajosamente revestido con una capa también basada en plata pero calefactable. Finalmente, si no es posible utilizar un vidrio con capas, también se puede insertar en la parte de plástico de la bicapa, entre las películas termoplásticas de TPU y PVB, una capa de protección solar del tipo PVB/PET con capa de plata/PVB.

La capa de poliuretano está, ventajosamente, en forma de una película de poliuretano termoplástico alifático, o cicloalifático o alifático-aromático. Su espesor es al menos igual a 0,1, preferiblemente 0,2 mm suficiente para aportar las propiedades requeridas de absorbedor de energía, y como máximo igual a 6, preferiblemente 4,5 mm, valores por encima de los cuales no se obtiene ninguna ventaja adicional. En particular, este espesor es múltiplo de 0,38 mm.

La capa de poliuretano se forma generalmente a partir de un componente de isocianato seleccionado entre los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifáticos-aromáticos no sensibles a la luz, y que pueden contener funciones de urea o incluso de los biurets de isocianato, y un componente poliol que comprende al menos un poliol largo seleccionado de polioles de poliéter o polioles de poliéster de masa molecular comprendida entre 450 y 2.000, policaprolactonas de masa molecular comprendida entre 500 y 2.000, polioles de policarbonato y polioles de poliesterpolicarbonato de masa molecular entre 1.000 y 2.000, polibutadienos con función hidroxilo o carboxilo, asociado, si es necesario, con al menos un diol corto de masa molecular comprendida entre 50 y 200.

En particular, se pueden utilizar como isocianato los isocianatos difuncionales alifáticos como el 1,6-hexanodiisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiisocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)benceno, bis-(4-isocianatociclohexil)metano, bis-(3-metil-4-isocianatociclohexil)metano, 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)propano y 3-isocianatometil-3,5-5-trimetilciclohexilisocianato, p-fenilendiisocianato y p-ciclohexildiisocianato.

Se utilizan, por ejemplo, como polioles los polioles obtenidos por reacción de alcoholes polifuncionales con diácidos alifáticos o éteres cíclicos. Los alcoholes polifuncionales son, por ejemplo, 1,2-etanodiol (etilenglicol), 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), 1,6-hexanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 3-metil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles o 2,2-bis(hidroximetil)-1,1-propanol (trimetiloletano), 2,2-bis(hidroximetil)-1-butanol (trimetilolpropano), 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol (pentaeritritol), 1,2,3,4,5,6-hexanohexol (sorbitol), ciclohexanodimetanol.

Los diácidos alifáticos son, por ejemplo, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico y ácido sebácico.

El componente de poliol puede comprender aún, si es necesario, un agente de reticulación de funcionalidad mayor que 2 tal como un triol de peso molecular comprendido entre 100 y 3.000.

La lámina compleja se forma de una capa de PVB plastificado asociado con una película de poliéster tal como tereftalato de polietileno (PET) revestido con una capa dura de protección antiarañazos y antiabrasión basada en polisiloxano o una capa de auto-curación basada en poliuretano preferentemente reticulado (termoendurecible).

Un PVB plastificado apropiado se comercializa, por ejemplo, bajo la denominación SAFLEX® por la empresa SOLUTIA o también se comercializa bajo la denominación BUTACITE® por la empresa DU PONT DE NEMOURS. Su espesor es, por ejemplo, de 0,38 mm o de 0,76 mm.

La película de poliéster presenta un espesor generalmente inferior a 0,5 mm. El revestimiento duro de organopolisiloxano está comprendido generalmente entre 0,5 y 50 μm.

La lámina compleja formada de una capa de PVB y una película de poliéster en especial PET revestida con una capa antiarañazos y antiabrasión se puede fabricar al mismo tiempo que la operación de montaje del acristalamiento, apilando los elementos. Ventajosamente, la invención utiliza una lámina compleja prefabricada que comprende una capa de PVB de 0,38 o 0,76 mm de espesor y una película de tereftalato de polietileno de aproximadamente 0,2 mm de espesor revestida de una capa de polisiloxano. Una lámina compleja de este tipo se comercializa, por ejemplo, bajo la denominación de SPALLSHIELD® por la empresa DU PONT DE NEMOURS.

La invención tiene también por objeto la aplicación del acristalamiento descrito anteriormente para un vehículo de transporte aéreo, acuático o terrestre, para la construcción, muebles, diseño de interiores, electrodomésticos o mobiliario urbano, y especialmente como acristalamiento para helicópteros.

Otras ventajas y características de la invención aparecerán en la descripción del siguiente ejemplo.

Ejemplo

Se emplean tres láminas complejas de material plástico, comercializadas, respectivamente, por la empresa DUPONT DE NEMOURS bajo las marcas registradas Spallshield® BE 1028-157, Spallshield® SG2-157 y Spallshield® SG2-307:

Por comodidad se designarán a continuación 1028, SG2-157 y SG2-307.

1028 y SG2-157 están constituidas por una lámina de PVB plastificado 0,38 mm y una lámina de 0,18 mm de poli(tereftalato de etileno) (PET) barnizado con una capa de polisiloxano.

SG2-307 difiere en el espesor de 0,76 mm de la lámina de PVB plastificado.

SG2-157 y SG2-307 son completamente idénticas en cuanto a la naturaleza de sus constituyentes. Por el contrario 1028 presenta un PVB diferente en naturaleza y contenido del plastificante que contiene, y su lámina de PET barnizada no se ha sometido, en su cara destinada a adherirse al PVB plastificado, el mismo tratamiento de adhesivación que las otras dos láminas complejas, de manera que la adherencia de su película de PET a su lámina de PVB plastificada nunca excede de 2 daN/cm cualesquiera que sean las condiciones de medición. Este valor se mide, aquí y más adelante, según la invención, por el procedimiento del ensayo de pelado, que consiste en ejercer sobre una tira de 1 cm de ancho de película de PET una tracción perpendicular a la superficie del acristalamiento (y de la lámina de PVB plastificado) con una velocidad de tracción de 2 cm/min. La 1028 que representa así el estado de la técnica como se expone en la patente EP 707 951 B1, no es, por consiguiente, según la invención.

Por el contrario, SG2-157 y SG2-307 son según la invención y presentan los siguientes valores idénticos de

adherencia PET/PVB:

- 7,9 ± 0,5 daN/cm a 20 ºC;
- 5,8 ± 1,5 daN/cm (desgarro del PVB en algunas muestras) después de 14 días en calor húmedo: 50 ºC y 95 % de humedad relativa;
- 6,5 ± 0,5 daN/cm (desgarro del PVB en una probeta) después de 500 h de envejecimiento mediante radiación ultravioleta del tipo A, de 295 a 400 nm de longitud de onda, a una temperatura de 50 ºC (QUV A).

Se asocia una lámina de vidrio flotado silicosodocálcico templado químicamente y de 3 mm de espesor a cada una de las tres láminas complejas de material plástico descritas anteriormente,

- por medio de una lámina de poliuretano termoplástico de 1,14 mm de espesor para 1028 y SG2-157, y 0,76 mm de espesor para SG2-307, en una primera serie,
- por medio de una lámina de poliuretano termoplástico de 4,18 mm de espesor para 1028 y SG2-157, y 3,8 mm de espesor para SG2-307, en una segunda serie.

En cada una de dichas primera y segunda series, SG2-157 y SG2-307 son más resistentes al impacto de aves que la 1028, incluida la vida de servicio mínima garantizada, y en las condiciones de envejecimiento de un acristalamiento de helicóptero, en particular.

REIVINDICACIONES

1. Acristalamiento que comprende un sustrato de vidrio y una lámina compleja de material plástico que comprende una capa de poli(vinil-butiral) plastificado y una película de poliéster provista de un revestimiento resistente a arañazos y a la abrasión, estando una capa de adhesivo de poliuretano termoplástico interpuesta entre el sustrato de vidrio y la capa de poli(vinil-butiral) de la lámina compleja de material plástico, caracterizado porque la adherencia de la película de poliéster a la capa de poli(vinil-butiral), medida aplicando sobre una tira de 1 cm de ancho de película de poliéster una tracción perpendicular a la superficie del acristalamiento con una velocidad de tracción de 5 cm/min, es al menos igual a 3 daN/cm y como máximo igual a 8 daN/cm.

2. Acristalamiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la adherencia de la película de poliéster a la capa de poli(vinil-butiral) es al menos igual a 4 daN/cm.

3. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la adherencia de la película de poliéster a la capa de poli(vinil-butiral) es al menos igual a 5 daN/cm.

4. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la adherencia de la película de poliéster a la capa de poli(vinil-butiral) es como máximo igual a 7 daN/cm.

5. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sustrato de vidrio es una lámina de vidrio recocido o templado.

6. Acristalamiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el cristal es templado químicamente.

7. Acristalamiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el vidrio se selecciona entre un vidrio silicosodocálcico y un vidrio esencialmente exento de CaO.

8. Acristalamiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el vidrio presenta, bajo la forma de una lámina de 3,2, respectivamente 4 mm, de espesor, una transmisión lumínica T_L de al menos 90 %.

9. Acristalamiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el vidrio presenta, bajo la forma de una lámina de 3,2, respectivamente 4 mm, de espesor, una transmisión energética T_E de al menos de 90 %.

10. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa de poliuretano termoplástico tiene un espesor al menos igual a 0,1, preferiblemente 0,2 mm.

11. Acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa de poliuretano termoplástico tiene un espesor como máximo igual a 6, preferiblemente 4,5 mm.

12. Aplicación de un acristalamiento según una de las reivindicaciones precedentes para un vehículo de transporte aéreo, acuático o terrestre, para la construcción, muebles, diseño de interiores, electrodomésticos o mobiliario urbano.

13. Aplicación de un acristalamiento según la reivindicación 12, como acristalamiento de helicóptero.