(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 657 398**

(51) Int. CI.:

C03C 23/00 (2006.01)
F24C 15/04 (2006.01)
C03C 13/00 (2006.01)
C03C 21/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2004 PCT/FR2004/050486**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2017 WO05042428**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2004 E 04805729 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 1680373**

(54) Título: **Vidrio templado para aislamiento térmico**

(30) Prioridad:

29.10.2003 FR 0312648
22.01.2004 FR 0400596

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2018

(73) Titular/es:

SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18, AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR

(72) Inventor/es:

MARANDON, FRANCK

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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).

DESCRIPCION

Vidrio templado para aislamiento térmico

La invención se refiere a un vidrio o un vidrio que ha experimentado un temple químico utilizable principalmente en el campo de la cocción doméstica, en tanto que puerta de horno (más particularmente, hornos llamados “de pirolisis”), estufa, cocina, corta-fuegos, inserto de chimenea y, más generalmente, para separar dos atmósferas gaseosas a diferentes temperaturas.

El vidrio utilizado en el campo que se acaba de describir debe poder, en general:

- resistir temperaturas elevadas, principalmente hasta 530ºC, durante el mayor tiempo posible,
- resistir que una atmósfera caliente (principalmente hasta 530ºC) se encuentre en un lado del vidrio, mientras que una atmósfera fría (principalmente la temperatura ambiente, es decir, generalmente de 18º a 40ºC) se encuentra en el otro lado,
- resistir los choques térmicos tales como los descritos en Norma EN60335-2-6, y principalmente el creado por una aspersión de agua fría (por ejemplo, 20ºC) sobre una de sus caras, mientras que la otra cara está en contacto con una atmósfera caliente (por ejemplo, 530ºC),
- resistir los choques mecánicos,
- presentar una resistencia mecánica suficiente teniendo en cuenta su empleo, principalmente cuando se desea poder utilizar el vidrio como puerta sin utilización de un marco para soportarlo

Este conjunto de propiedades puede ser aportado o aproximado, al menos en parte, por composiciones particulares de vidrio o cerámica como ciertos vidrios de borosilicato o ciertas vitrocerámicas. Sin embargo, estas composiciones particulares presentan costes elevados.

Los vidrios templados térmica o químicamente aportan una buena resistencia mecánica, pero se caracterizan por relajarse rápidamente, lo que significa que la ventaja conferida por el temple se pierde demasiado rápidamente teniendo en cuenta las aplicaciones contempladas. Además, el temple químico de ciertos vidrios es difícil de realizar y no se contempla realmente teniendo en cuenta el bajo coeficiente de difusión de iones concernidos por el temple químico.

El documento US 2001/049327 A1 enseña un vidrio templado químicamente para tubo de rayos catódicos. Describe en su Ejemplo 7 un vidrio que presenta un espesor en comprensión (espesor de la capa de esfuerzos y compresiones) de 100 μm, una tensión superficial (esfuerzo de compresión) de 200 MPa y un punto de deformación de 560ºC.

Según la invención, un vidrio (o un vidrio) particular que ha experimentado un temple químico suficientemente pronunciado de manera que la profundidad de intercambio de iones (iones alcalinos) sea de al menos 100 μm y de manera que la tensión superficial sea de al menos 200 MPa, conviene en el marco de las aplicaciones mencionadas anteriormente. En el marco de la invención, el vidrio de partida, es decir, que tiene el temple químico, debe presentar las siguientes características:

- un punto de viscosidad (“strain point” en inglés, lo que corresponde a la temperatura a la que la viscosidad del vidrio es de $10^{14,5}$ poises) de al menos 550ºC y con preferencia de al menos 570ºC,
- un coeficiente de interdifusión de los iones alcalinos intercambiados a 400ºC de al menos 9.10^{-17} $m^2.s^{-1}$,
- con preferencia, una relación del coeficiente de interdifusión a 490ºC de los iones alcalinos intercambiador sobre el coeficiente de interdifusión a 400ºC de los iones alcalinos intercambiados de al menos 20.

Por lo tanto, la invención se refiere a un vidrio que presenta una bajo coeficiente de interdifusión a 400ºC de los iones intercambiados. Según la invención, incluso se puede utilizar un vidrio que presenta un bajo coeficiente de interdifusión a 490ºC de los iones intercambiados, principalmente un vidrio, cuyo coeficiente de interdifusión a 490ºC de los iones intercambiados es inferior a $2,10^{-15}$ $m^2.s^{-1}$.

Desde este punto de vista, la invención va a contra corriente en el campo del temple químico, puesto que recurre a un vidrio que presenta un bajo coeficiente de interdifusión de los iones, lo que traduce una baja aptitud al temple químico, para templarlo, sin embargo, químicamente.

La operación del temple químico se conoce por sí misma en su principio. Se puede aplicar una técnica de temple químico clásico a la invención, adaptándola debido a que se utiliza un vidrio de partida poco apto para el temple químico y, por otra parte, llevándola a cabo durante un tiempo suficientemente largo para que se alcancen los valores deseados de profundidad de intercambio iónico y de tensión superficial.

El temple químico modifica la superficie del vidrio. Sin embargo, el núcleo permanece inalterado, de tal manera que después del temple químico, el punto de viscosidad en el núcleo es el del vidrio antes del temple químico.

Antes del tratamiento por temple químico, el vidrio de partida debe contener un óxido de alcalino. Este óxido puede ser Na_2O o Li_2O y puede estar presente en el vidrio a razón de, por ejemplo, 1 a 20 % en peso. El tratamiento de temple químico consiste en sustituir iones alcalinos inicialmente en el vidrio por otros iones alcalinos más grandes. Si el óxido inicial es Na_2O, se aplica un temple químico por tratamiento con KNO_3, con el fin de reemplazar al menos parcialmente iones de Na^+ por iones de K^+. Si el óxido inicial es Li_2O, se aplica un temple químico por tratamiento con $NaNO_3$ o KNO_3, para reemplazar al menos iones de Li^+, según el caso, por iones de Na^+ o K^+. El temple lleva a cabo un gradiente de concentración de iones de K^+ o Na^+ perpendicularmente al menos a una de las caras principales y decreciendo a partir de dicha cara principal.

El vidrio de partida (antes del temple químico) y el vidrio final (después del temple químico) son vidrios minerales a base de sílice.

El vidrio final es alcalino-mixto, es decir, que comprende al menos dos óxidos alcalinos diferentes (principalmente debido al temple químico que ha experimentado). Contiene, en general, de 50 a 80 % de sílice SiO_2. Contiene, en general, de 5 a 30 % de óxido alcalino de fórmula M2O, en la que M es un alcalino como Na, K o Li. Antes del temple químico, el vidrio utilizado comprende una misma cantidad de sílice y sensiblemente la misma cantidad total de óxido alcalino, siendo la diferencia con el vidrio final que el vidrio de partida no puede contener más que un solo óxido alcalino. El temple químico produce un intercambio de iones alcalinos; sin modificar el contenido total molar de óxido alcalino.

En general, el temple químico está realizado sumergiendo el acristalamiento a tratar en un baño caliente de sal seleccionada (en general $NaNO_3$ o KNO_3). Este baño contiene la sal concentrada. El temple químico se realiza generalmente entre 380ºC y 520ºC, y de cualquier manera a una temperatura inferior a la temperatura de reblandecimiento del vidrio a tratar. El temple químico produce un intercambio de iones en la superficie del vidrio tratado sobre una profundidad que puede ir, por ejemplo, hasta 300 μm. Este intercambio de iones está en el origen de gradientes de concentración en ion alcalino. En general, este gradiente se caracteriza por una disminución de la concentración en iones aportados por el temple químico (generalmente K^+ o Na^+) a partir de la cara principal y en la dirección del núcleo del acristalamiento. Este gradiente existe entre la superficie y, por ejemplo, una profundidad de a lo sumo 300 μm.

La profundidad de intercambio de iones P_e puede estar determinada

a) o bien por

$$P_e = \frac{\sqrt{\pi} \times Mv \times ev \times \Delta m}{32 \times a \times mi}$$

en la que

a representa el % molar de óxido alcalino inicial en el vidrio (por ejemplo Na_2O o Li_2O),

mi reprensenta la masa total inicial (antes del temple) del vidrio en gramos,

Mv representa la masa molar del vidrio en g/mol,

Δm representa la toma de peso del vidrio durante el temple químico en gramos.

ev representa el espesor del vidrio en micrómetros

Pe se obtiene también en micrómetros,

b) ya sea por un perfil de microsonda, en cuyo caso se define por la profundidad para la que el contenido de iones aportados por el temple es igual al de la matriz vítrea a 0,5 % aproximadamente.

Por otra parte, se indica que el temple químico confiera al vidrio una resistencia mecánica mejorada. Éste es particularmente apto para ser utilizado con bisagras (en tanto que puerta) directamente integradas en el vidrio, sin necesidad de un marco de soporte. No obstante, se puede prever proteger de la misma manera los bordes del vidrio contra los choques mecánicos, por ejemplo por una junta (no necesariamente de soporte) de metal como de aluminio o de acero inoxidable. Tal junta se coloca en el ribete del vidrio.

El vidrio o el vidrio según la invención encuentran una utilización principalmente como pared externa (generalmente formando parte de una puerta) de horno de pirolisis o estufa o inserto de chimenea. En el caso de un horno de pirolisis, el vidrio forma parte generalmente de una pared (lo que incluye las puertas) que comprende al menos dos

vidrios paralelos y generalmente a lo sumo cinco vidrios separados por una lámina de aire. La pared que comprende el vidrio según la invención puede ser al menos una de ellas y, más particularmente, la que está en contacto directo con la atmósfera interior del horno, que puede ser llevada entre 460 y 530ºC. La pared que comprende el vidrio según la invención puede separar el interior del horno de pirolisis, cuya temperatura es llevada generalmente a una temperatura que va de 460 a 530ºC, del exterior del horno en contacto con el aire ambiente. En el caso de las estufas e insertos de chimenea, el vidrio es generalmente sólo para aislar el interior de la estufa o de la chimenea de la atmósfera de la pieza. En este caso, el vidrio según la invención realiza él mismo una separación entre una atmósfera caliente llevada a una temperatura de va de 300 a 530ºC y una atmósfera fría constituida por el aire ambiente de una pieza. Se considera en el marco de la presente solicitud que el aire ambiente está a la temperatura media de una pieza llevada entre 18 y 40ºC, principalmente 20ºC aproximadamente.

Teniendo en cuenta la utilización contemplada, el vidrio según la invención puede soportar generalmente al menos una de las condiciones siguientes sin romperse:

- a) calentamiento a 500ºC en el aire al menos durante 300 horas, seguido de un calentamiento a 300ºC durante 1 hora, seguido inmediatamente (lo que significa que no se deja que el vidrio se enfríe) de una aspersión de agua a 20ºC,

- b) a 400ºC en el aire durante al menos 3 años, seguido inmediatamente (lo que significa que no se deja que el vidrio se enfríe) de una aspersión de agua a 20ºC en un lado del vidrio,

- c) estando una de las caras principales en contacto con una primera atmósfera gaseosa (neutra químicamente frente al vidrio, como principalmente aire) a una temperatura que va de 350 a 530ºC, estando la otra cara en contacto con una segunda atmósfera gaseosa (neutra químicamente frente al vidrio, como principalmente aire) a una temperatura inferior de al menos 50ºC, incluso de al menos 100ºC con relación a la temperatura de la primera atmósfera gaseosa, siendo mantenidas estas condiciones durante al menos 2 horas y seguidas de una aspersión inmediata de agua a 20ºC sobre el lado que ha estado en contacto con la atmósfera más caliente. La temperatura de la segunda atmósfera gaseosa puede ser la del aire ambiente de una pieza,

- d) en un acristalamiento que comprende varios vidrios paralelos por ejemplo 2 ó 3 ó 4 vidrios, estando el vidrio según la invención en asociación con otros vidrios paralelos al mismo, estando separados los vidrios por láminas de aire, y esto de manera que dicho acristalamiento separa una primera atmósfera (neutra químicamente frente al vidrio, como principalmente aire) a una temperatura que va de 350ºC a 530ºC, de una segunda atmósfera gaseosa (neutra químicamente frente al vidrio, como principalmente aire) a una temperatura inferior de al menos 50ºC, incluso inferior a 100ºC con relación a la temperatura de la primera atmósfera gaseosa, siendo mantenidas estas condiciones durante al menos 2 horas y seguidas de una aspersión inmediata de agua a 20ºC sobre el lado que ha estado en contacto con la atmósfera más caliente. En esta aplicación, el vidrio según la invención se puede encontrar en contacto con la atmósfera más caliente. En esta aplicación, todos los vidrios pueden ser según la invención. La temperatura de la segunda atmósfera gaseosa puede ser la del aire ambiente de una pieza.

El vidrio según la invención puede tener un espesor que va de 2 a 7 mm. La invención es más particularmente aplicable a vidrios que tienen un espesor que va de 2,8 a 5 mm, principalmente aproximadamente 3 mm. El vidrio es generalmente plano.

El vidrio o el vidrio según la invención pueden estar comprendidos en una puerta, que comprende principalmente bisagras directamente integradas en dicho vidrio. El vidrio o el vidrio o la puerta según la invención pueden estar comprendidos en una cocina o corta-fuegos o inserto de chimenea o estufa u horno principalmente de tipo de pirolisis. De manera más general, el vidrio o el vidrio según la invención pueden servir para separar dos atmósferas gaseosas a diferentes temperaturas, estando la primera a una temperatura que va de 300 a 530ºC, estado la segunda a una temperatura inferior a al menos 50ºC con relación a la primera, incluso de al menos 100ºC con relación a la primera, incluso a la temperatura ambiente, y esto con riesgos atenuados de rotura gracias a la buena resistencia a los choques térmicos.

La aptitud de un vidrio para prestarse al uso pretendido por la presente invención puede estar determinada principalmente sometiéndolo a ciclos repetidos de calentamiento a 500ºC o 400ºC seguido de un choque térmico a 400ºC por una aspersión de agua a 20ºC sobre un lado del vidrio, hasta la rotura del vidrio. Cuantos más ciclos soporta el vidrio, más apto es para el uso pretendido. El vidrio según la presente invención puede soportar al menos 50 de estos ciclos, incluso al menos 100 ciclos, incluso al menos 200 ciclos.

Cuando la duración de tales determinaciones es particularmente larga, se puede estimar la duración a partir de un cálculo basado en mediciones realizadas a temperatura más alta para acelerar el ensayo. Por ejemplo, se puede estimar una duración sostenida a 400ºC a partir de ensayos realizados a 500ºC. Para hacerlo, el inventor ha encontrado que se podría utilizar la siguiente fórmula:

Duración estimada para 400ºC = Duración medida a 500ºC. CD_{500}/CD_{400} en la que CD_{500} es el coeficiente de interdifusión a 500ºC de los iones alcalinos intercambiados y CD_{400} es el coeficiente de interdifusión a 400ºC de los iones alcalinos intercambiados. Esta aproximación ha sido utilizada para el Ejemplo 2.

En los ejemplos que siguen, se utilizan las designaciones o abreviaturas siguientes:

- Pe: profundidad de intercambio de iones alcalinos después de un temple químico,
- Cs: tensión de la superficie,
- SP: punto de viscosidad,
- CD: coeficiente de interdifusión de los iones alcalinos intercambiados,
- CD_{490}: coeficiente de interdifusión a 490ºC de los iones alcalinos intercambiados,
- CD_{400}: coeficiente de interdifusión a 400ºC de los iones alcalinos intercambiados,
- Tt: temperatura del temple químico
- Dt: duración del temple químico
- Número de ciclos: número de ciclos a 500°C/aspersión de agua a 20°C para obtener la rotura del vidrio.

Para los ejemplos, se han utilizado las técnicas de medición siguientes:

- profundidad de intercambio; medida por toma de peso (ecuación a), antes y después del temple químico,
- tensión de la superficie: medida por estrato refractómetro (aparato descrito principalmente en la Tesis de C. Guillemet «Thèse de Docteur Ingénieur», Facultad de Ciencias, Paris (1968)).

EJEMPLOS

Se utilizan los vidrios de marca Solidion, Planilux y CS77 comercializados por Saint-Gobain Glass France.

La Tabla 1 da los valores de punto de viscosidad SO (« Strain Point »), así como los valores de los coeficientes de interdifusión CD de estos vidrios para las temperaturas utilizadas en los ejemplos.

Tabla 1

	SP	CD
Solidion	500ºC	a 400ºC: $4{,}5.10^{-15}$ $m^2.s^{-1}$ a 460ºC: $2{,}3.10^{-14}$ $m^2.s^{-1}$ a 490ºC: $4{,}5.10^{-14}$ $m^2.s^{-1}$ a 500ºC: $5{,}8.10^{-14}$ $m^2.s^{-1}$
Planilux	505ºC	a 400ºC: $1{,}0.10^{-16}$ $m^2.s^{-1}$ a 460ºC: $1{,}3.10^{-15}$ $m^2.s^{-1}$ a 490ºC: $3{,}4.10^{-15}$ $m^2.s^{-1}$ a 500ºC: $4{,}5.10^{-15}$ $m^2.s^{-1}$
CS77	585ºC	a 400ºC: $3{,}8.10^{-17}$ $m^2.s^{-1}$ a 460ºC: $4{,}3.10^{-16}$ $m^2.s^{-1}$ a 490ºC: $9{,}35.10^{-16}$ $m^2.s^{-1}$ a 500ºC: $1{,}4.10^{-15}$ $m^2.s^{-1}$

Preparación de las muestras para los ejemplos:

Se toman vidrios fabricados de cada uno de estos vidrios, de dimensiones 300 x 200 x e, siendo e el espesor de la vidrios ensayados. Las aristas de estos vidrios son conformadas con una bordeadora de cinta de referencia P180Y,

comercializada por 3M. Se templan los vidrios en un baño de KNO_3 llevado a la temperatura Tt, durante un periodo Dt. Este tratamiento pone la capa superficial de los vidrios en compresión, lo que los refuerza.

La tasa de refuerzo de los vidrios puede ser caracterizada por la medida de su tensión de compresión de la superficie Cs, y de su profundidad de intercambio Pe. Cuanto más elevados son estos parámetros, más importante es el refuerzo.

Todos los vidrios han sido templados químicamente para obtener una profundidad de intercambio Pe igual a 150 μm para cada uno de ellos, lo que corresponde a los tratamientos indicados en las tres primeras líneas de la Tabla 2. Cs ha sido medida ópticamente en el refractómetro y Pe ha sido medida por la diferencia de peso antes y después del temple. Se realizaron dos ensayos CS77 (A) y CS77 (B) con el CS77 para determinar la influencia de la duración del temple químico y, por lo tanto, de la profundidad de intercambio.

Tabla 2

	e	Tt	Dt	Cs	Pe
Silidion	3 mm	460ºC	17 horas	450 MPa	178 μm
Planilux	2,8 mm	460ºC	300 horas	470 MPa	180 μm
CS77(A)	**2,8 mm**	**490ºC**	**360 horas**	**350 MPa**	**176 μm**
CS77(B)	2,8 mm	490ºC	24 horas	345 Mpa	45 μm

Por lo tanto, al término de estos tratamientos de temple químico, los vidrios de CS77 son los menos reforzados.

Ejemplo 1: Estufa à 500°C, luego a 400°C

Las muestras reforzadas químicamente son sometidas a continuación a una repetición de los ciclos siguientes: calor a 500ºC durante 2 horas, seguido de un calor a 400ºC durante una hora seguido inmediatamente de una aspersión de agua fría (20ºC) en un lado del vidrio. Los ciclos se repiten hasta la rotura de los vidrios. La Tabla 3 indica el número mínimo de ciclos que los vidrios han soportado antes de romperse.

Tabla 3

	Número de ciclos
Solidion	4
Planilux	7
CS77 (A)	250
CS77 (B)	35

Ejemplo 2: Simulación de una Estufa Doméstica a 400ºC

A partir de los resultados del ejemplo precedente, se simula (utilización de la fórmula dada anteriormente) el comportamiento de los vidrios que equipan una estufa que funciona de manera continua a 400ºC. La Tabla 4 indica el tiempo mínimo de calentamiento a partir del cual se producen roturas cuando los vidrios calientes (400ºC) son rociados con agua fría (20ºC).

Tabla 4

	Tiempo de calentamiento antes de la rotura al choque térmico (estimación para 400ºC)
Solidion	
Planilux	
CS77 (A)	

REIVINDICACIONES

1. Vidrio que presenta un gradiente de concentración de iones alcalinos a partir de su superficie sobre una profundidad de intercambio de al menos 100 μm, una tensión superficial de al menos 200 MPa, un punto de viscosidad en el núcleo de al menos 550ºC y un coeficiente de interdifusión de los iones alcalinos intercambiados a 400ºC de a lo sumo 9.10^{-17} $m^2.s^{-1}$.

2. Vidrio según la reivindicación precedente, caracterizado por que la relación del coeficiente de interdifusión a 490ºC de los iones alcalinos intercambiados sobre el coeficiente de interdifusión a 400ºC de los iones alcalinos intercambiados es al menos 20.

3. Vidrio según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el coeficiente de interdifusión a 490ºC de los iones alcalinos intercambiados es inferior a 2.10^{-15} $m^2.s^{-1}$.

4. Vidrio según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el punto de viscosidad en el núcleo es de al menos 570ºC.

5. Vidrio según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los iones de intercambio están elegidos entre Na^+, Li^+, K^+.

6. Vidrio según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que le profundidad de intercambio de los iones alcalinos es a lo sumo 300 μm.

7. Vidrio según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que es conforme a la Norma EN60335-2-6.

8. Vidrio que comprende el vidrio de una de las reivindicaciones precedentes.

9. Vidrio según la reivindicación precedente, caracterizado por que su espesor va de 2 a 7 mm.

10. Vidrio según la reivindicación precedente, caracterizado por que su espesor va de 2,8 a 5 mm.

11. Puerta que comprende el vidrio o el vidrio de una de las reivindicaciones precedentes.

12. Puerta según la reivindicación precedente, que comprende bisagras directamente integradas en dicho vidrio.

13. Puerta según una de las reivindicaciones de puerta precedentes, caracterizada por que el ribete del vidrio está protegido por una junta.

14. Cocina o corta-fuegos o inserto de chimenea que comprende el vidrio o el vidrio o la puerta de una de las reivindicaciones precedentes.

15. Horno que comprende una puerta de una de las reivindicaciones de puerta precedentes.

16. Horno según la reivindicación precedente, caracterizado por que es del tipo de pirolisis.

17. Estufa que comprende una puerta de una de las reivindicaciones de puerta precedentes.

18. Utilización de un vidrio según una de las reivindicaciones de vidrio precedentes para separar dos atmósferas gaseosas a diferentes temperaturas, estando la primera a una temperatura que va de 300 a 530ºC, estando la segunda a una temperatura inferior a al menos 50ºC con relación a la primera.

19. Utilización según la reivindicación precedente, caracterizada por que la segunda está a una temperatura al menos 100ºC inferior con relación a la primera.

20. Utilización según la reivindicación precedente, caracterizada por que la segunda atmósfera está a la temperatura ambiente.