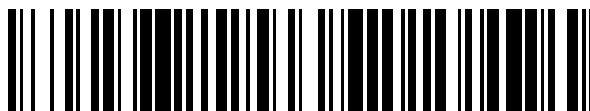


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 739**

51 Int. Cl.:

B32B 17/10 (2006.01)
C03C 4/18 (2006.01)
C03C 8/02 (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)
C03C 4/02 (2006.01)
C03C 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2016 PCT/FR2016/053514**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017 WO17103528**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2016 E 16826111 (3)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3390311**

54 Título: **Vidrio delgado coloreado químicamente reforzado**

30 Prioridad:

17.12.2015 FR 1562678

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

23.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CLAIREAUX, CORINNE;
FREDY, CAROLE y
CINTORA-GONZALEZ, OCTAVIO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 755 739 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

Vidrio delgado coloreado químicamente reforzado

La presente invención se refiere a un vidrio delgado coloreado químicamente reforzado. Este vidrio delgado coloreado puede ser una de las hojas de vidrio de un acristalamiento laminado y, de este modo, puede utilizarse, por ejemplo, en aplicaciones del sector de los vehículos de motor.

Los acristalamientos coloreado se utilizan comúnmente en el sector del transporte y la construcción y se obtienen al introducir en la composición química del vidrio agentes colorantes, por ejemplo, óxidos de hierro, óxidos de cobalto y/u óxidos de níquel, que hacen posible modificar la transmisión de la luz y la transmisión de energía del vidrio. De este modo, para acristalamientos de techo o de lunetas traseras, los constructores buscan reducir la transmisión de luz para comodidad de los pasajeros y el conductor. El documento WO2015/059407 describe una hoja de vidrio de aluminosilicato de sodio, asociada a una hoja de vidrio de sílice-cal sodada.

Una de las tendencias actuales, en particular en el sector de los vehículos de motor en los cuales se busca reducir el peso de los vehículos, consiste en reducir el espesor de las hojas de vidrio que constituyen los acristalamientos de los vehículos de motor. La fabricación de acristalamiento laminado con dos hojas de vidrio delgado aún sigue siendo difícil en la actualidad, puesto que el producto final no tiene la rigidez requerida para las aplicaciones de vehículos de motor. Una de las soluciones adoptadas consiste en utilizar acristalamientos laminados en los que solo una de las hojas de vidrio que componen el acristalamiento laminado es una hoja de vidrio delgada. Este tipo de acristalamiento es, en consecuencia, asimétrico. Es necesario que los acristalamientos laminados asimétricos reducidos de esta forma tengan una resistencia mecánica que sea compatible con las aplicaciones deseadas y que siga siendo posible fabricarlos mediante procedimientos habituales de conformación y modelado. Una de las posibilidades para reforzar la resistencia mecánica del acristalamiento consiste en utilizar al menos una hoja de vidrio que tenga una zona de superficie en compresión y una zona central en tensión. Este tipo de hoja de vidrio se obtiene en particular al someterla a un procedimiento de templado térmico o químico. El templado químico es un procedimiento que consiste en llevar a cabo un intercambio iónico dentro de la hoja de vidrio: el remplazo de un ion de superficie (generalmente un ion alcalino, tal como sodio o litio) con un ion de un mayor radio iónico (generalmente otro ion alcalino, tal como potasio o sodio) desde la superficie del vidrio hasta una profundidad que comúnmente se denomina "profundidad de intercambio", hace posible crear, en la superficie de la hoja de vidrio, tensiones de compresión residuales a una cierta profundidad, a menudo conocida como "profundidad de compresión". Esta profundidad depende, en particular, de la duración del tratamiento del intercambio iónico, de la temperatura a la cual se lleva a cabo y también de la composición de la hoja de vidrio. Es necesario encontrar un equilibrio entre la duración y la temperatura de este tratamiento, en particular al tomar en cuenta las restricciones de producción en las líneas de fabricación de los acristalamientos. En el caso de los cristales coloreado, es sabido que ciertos agentes colorantes tales como, en particular, el óxido de hierro, que se utilizan comúnmente en composiciones de vidrio, tienen una tendencia a reducir el reforzamiento químico puesto que la presencia de hierro en las composiciones de vidrio conduce a una reducción de la profundidad de intercambio. De este modo, es necesario adaptar las composiciones químicas de los vidrios coloreado de modo que estos sean compatibles con los procedimientos de templado químico.

Un acristalamiento laminado asimétrico que comprende una hoja de vidrio templado químicamente es a menudo un acristalamiento formado por dos hojas de vidrio de espesor diferente y también de composición química diferente. Ahora, para las aplicaciones deseadas y, en particular, en el campo del transporte (vehículos de motor, aeronaves, helicópteros, etc.), es necesario proporcionar al acristalamiento cierta curvatura y lograr el curvado de las hojas de vidrio que componen el acristalamiento antes de que se ensamblen. Es ventajoso utilizar técnicas de curvado que hacen posible curvar simultáneamente las hojas de vidrio. Esto en particular asegura que las hojas puedan tener exactamente las mismas curvaturas, lo que facilitará su ensamble. En los procedimientos de curvado, las dos hojas de vidrio se colocan una sobre la otra y se apoyan a lo largo de sus partes de extremo marginales en una forma sustancialmente horizontal por medio de un bastidor o estructura que tiene el perfil deseado, es decir el perfil definitivo del acristalamiento después del ensamble. La hoja de vidrio de menor espesor se coloca sobre la hoja de vidrio de mayor espesor de modo que la hoja delgada descansa de forma homogénea en la hoja de mayor espesor sobre todas las zonas de contacto. De este modo, una vez colocadas en el bastidor, las dos hojas de vidrio pasan a un horno de curvado. Dado que las dos hojas de vidrio tienen diferentes composiciones químicas, su comportamiento durante esta etapa de curvado es diferente y el riesgo de aparición de defectos o tensiones residuales puede incrementarse en consecuencia.

La solicitud de patente WO2014/120641 describe vidrios coloreado cuya composición química ha sido modificada para ser capaz de templarse químicamente. Sin embargo, la mayoría de los vidrios descritos en ese documento son negros. Estos tienen un contenido muy alto de óxido de aluminio, introducido para compensar la presencia de hierro que es desfavorable para el templado químico. Este incremento en alúmina no es deseable puesto que conduce a un rápido incremento en la viscosidad del vidrio y, en consecuencia, a costes de procedimiento más altos. Además, las composiciones de vidrio descritas en esta solicitud de patente no tienen necesariamente las propiedades deseadas que permiten un curvado simultáneo con una hoja de vidrio de sílice-cal sodada.

Se busca de este modo obtener composiciones de vidrio que sean tanto coloreado, con diferentes coloraciones posibles (verde, azul o gris, dependiendo de los colorantes elegidos), los cuales pueden templarse de manera química,

5 incluso con un gran contenido coloreado y que pueden curvarse simultáneamente con una hoja de vidrio del tipo sílice-cal sodada durante el procedimiento de fabricación de acristalamientos laminados. La presente invención cae dentro de este contexto, donde uno de los objetos se refiere a una hoja de vidrio coloreado químicamente reforzada. Otro objeto de la invención se refiere a un acristalamiento laminado que comprende al menos una hoja de vidrio coloreado químicamente reforzada. El procedimiento para la fabricación de tal acristalamiento laminado también es un objeto de la invención.

Con este fin, un objeto de la invención es una hoja de vidrio coloreado químicamente reforzada mediante un intercambio iónico, que comprende los siguientes óxidos en los intervalos de contenido en peso definidos a continuación:

- 10 SiO_2 entre el 59,20 y el 68,00%
- Al_2O_3 entre el 2,00 y el 8,00%
- MgO entre el 6,00 y el 9,00% si el contenido de Al_2O_3 está comprendido entre el 5,00 y el 8,00% y si la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor que o igual a 7,8 o
- 15 entre el 8,00 y el 10,00% si el contenido de Al_2O_3 está comprendido entre el 2,00 y el 5,00% y si la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor que o igual a 24,
- Na_2O entre el 9,00 y el 16,00%
- K_2O entre el 5,00 y el 11,00%
- B_2O_3 entre el 0 y el 3,00%
- CaO entre el 0 y el 1,00%

20 y los siguientes agentes colorantes en los intervalos de contenido en peso definidos a continuación:

- Fe_2O_3 total entre el 0,05 y el 6,00%
- CoO entre el 0 y el 2,00%
- NiO entre el 0 y el 1,00%
- Se entre el 0 y el 0,10%,

25 el vidrio tiene un factor redox comprendido entre 0,10 y 0,65.

Las hojas de vidrio que tienen esta composición pueden tener una coloración verde, azul o gris, en función de los agentes introducidos que estas contienen y de sus respectivas cantidades.

30 De acuerdo con una realización, el contenido de Al_2O_3 está entre 3,00 y 8,00% y, en este caso, el contenido de MgO está entre 8,00 y 10,00% si el contenido de Al_2O_3 está entre 3,00 y 5,00% y si la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor que o igual a 24.

Otros agentes colorantes elegidos entre óxidos de vanadio, cromo, manganeso, cobre, plata, titanio, estaño, lantánidos y/o sulfuros, por ejemplo, sulfuros de cadmio, pueden agregarse a la composición en un contenido en peso menor al 1,00%.

35 La hoja de vidrio también puede comprender otros aditivos, por ejemplo, agentes para modificar las propiedades ópticas en ciertas partes del espectro, en particular en la región ultravioleta, tales como CeO_2 , WO_3 , La_2O_3 y V_2O_5 , donde el contenido en peso total de estos aditivos no supera el 2,00%, preferiblemente el 1,00%.

40 Las hojas de vidrio coloreadas de este modo se caracterizan en particular por su transmisión de luz bajo el iluminante A (TLA) dentro del significado de la norma ISO 11664-2 con, como observador, el de la referencia CIE 1931 dentro del significado de la norma ISO 11664-1 y por su transmisión total de energía dentro del significado de la norma ISO 9050: 2003 para un espesor dado.

El nivel coloreado de los vidrios se determina al indicar los coordinados colorimétricos CIE $L^*a^*b^*$, para los cuales L^* corresponde a la luminosidad y a^* y b^* son parámetros que expresan la diferencia coloreado con respecto a una superficie gris de la misma luminosidad. El iluminante utilizado es el iluminante D65 y el observador es el de la referencia CIE 1964 dentro del significado de las normas ISO 11664-1 y -2.

45 El contenido total de hierro se expresa en la forma del óxido Fe_2O_3 . El óxido de hierro puede estar presente en forma férrica o ferrosa. La expresión " Fe_2O_3 total" debe entenderse de este modo como que denota todo el óxido de hierro presente en el vidrio, es decir, en ambas formas posibles, pero expresado en la forma de Fe_2O_3 . El factor redox se define como la relación del contenido en peso del óxido ferroso expresado en la forma de FeO con respecto al

contenido en peso de hierro total expresado en la forma de Fe_2O_3 .

La presencia de hierro en las composiciones de vidrio proporciona una coloración azul-verdosa en función del redox y disminuye las transmisiones de luz y energía del vidrio.

El óxido de cobalto participa en la coloración azul de la hoja de vidrio.

5 El óxido de níquel proporciona a la hoja de vidrio una coloración parda/gris.

Al variar los contenidos coloreados, una amplia gama de coloración está de este modo disponible, mientras que al mismo tiempo mantiene la posibilidad de reforzar químicamente la hoja de vidrio sin que se modifiquen en gran medida las propiedades ópticas.

10 El contenido de SiO_2 , que es el principal óxido formador del vidrio, está comprendido entre el 59,20 % y el 68,00% en peso. De manera ventajosa, este intervalo hace posible tener composiciones estables, las cuales tienen buena capacidad de reforzamiento químico y viscosidades que son compatibles con los procedimientos de fabricación de hojas de vidrio (flotación del vidrio en un baño de metal fundido) y con los procedimientos de curvado con el fin de asegurar un curvado simultáneo durante la fabricación de un acristalamiento laminado que comprende una hoja de tipo sílice-cal sodada.

15 El contenido en peso de Al_2O_3 está comprendido entre el 3 y el 8%, lo que hace posible modificar la viscosidad del vidrio de forma que permanezca dentro de intervalos de viscosidad que hagan posible la fabricación de los vidrios sin aumentar las temperaturas de formación. La alúmina también influye en el rendimiento en cuanto al reforzamiento químico de los vidrios.

20 Los óxidos de sodio y potasio hacen posible mantener las temperaturas de fusión y la viscosidad de los vidrios dentro de los límites aceptables. La presencia simultánea de estos dos óxidos en particular tiene la ventaja de incrementar la resistencia hidrolítica de los vidrios y la tasa de interdifusión entre los iones de sodio y potasio.

El contenido en peso del óxido de magnesio varía entre el 6 y el 10%, pero se debe ajustar de acuerdo con el contenido en peso de Al_2O_3 y SiO_2 . Este óxido promueve la fusión de las composiciones del vidrio y mejora la viscosidad a altas temperaturas mientras contribuye al incremento en la resistencia hidrolítica de los vidrios.

25 El contenido en peso del óxido de calcio se limita al 1,00% ya que este óxido es perjudicial para el templado químico.

De manera ventajosa, la hoja de vidrio se refuerza mediante un intercambio de iones de sodio por iones de potasio. Se refuerza mediante un intercambio de iones de superficie sobre una profundidad de intercambio iónico de al menos 30 μm , preferiblemente sobre una profundidad de al menos 35 μm . La profundidad de intercambio se estima mediante el procedimiento de ganancia de peso. Ésta se deduce a partir de la ganancia en masa de las muestras suponiendo que el perfil de difusión se aproxima mediante una función "erfc" tomando como convención que la profundidad de intercambio corresponde a la profundidad por la cual la concentración de los iones de potasio es igual a la de la matriz del vidrio al 0,5% aproximadamente (como se describe en René Gy, Ion Exchange for Glass Strengthening, Materials Science and Engineering: B, Volumen 149, Edición 2, 25 de marzo de 2008, páginas 159-165). Aquí, el espesor del espécimen es insignificante en relación con las dimensiones de la muestra probada y la ganancia de peso Δm se puede relacionar con la profundidad de intercambio e_{exch} mediante la fórmula

35

$$e_{exch} = \sqrt{\pi} \frac{\Delta m}{m_i} \frac{M_{tot} e_v}{\alpha_{Na_2O} \cdot (M_{K_2O} - M_{Na_2O})}$$

40 donde m_i es la masa inicial del espécimen, M_{tot} la masa molar total del vidrio, M_{K_2O} y M_{Na_2O} las masas molares de los óxidos K_2O y Na_2O respectivamente, α_{Na_2O} el porcentaje molar de sodio y e_v el espesor del espécimen.

Otro objeto de la invención se refiere a un acristalamiento laminado que comprende al menos una hoja de vidrio como se ha descrito anteriormente.

45 El acristalamiento laminado de acuerdo con la invención comprende al menos una primera hoja de vidrio del tipo sílice-cal sodada, un separador polimérico y una segunda hoja de vidrio que tiene la composición descrita anteriormente y que es coloreado.

50 Es esencial que las dos hojas de vidrio que componen el acristalamiento de acuerdo con la presente invención puedan curvarse simultáneamente. El acristalamiento laminado de acuerdo con la invención se caracteriza por el hecho de que la diferencia entre las temperaturas de cada una de las hojas de vidrio que componen el acristalamiento cuya viscosidad es de $10^{10,3}$ poises, escrito como $T(\log \eta = 10,3)$, es menor, en valor absoluto, que $30^\circ C$. Esta temperatura se obtiene al tomar el promedio entre la temperatura de recocido superior, es decir, la temperatura en la que la viscosidad del vidrio es de 10^{13} poises, y la temperatura de ablandamiento, es decir, la temperatura en la que la viscosidad del vidrio es de $10^{7,6}$ poises para cada una de las hojas de vidrio. La temperatura de recocido superior

ES 2 755 739 T3

5 corresponde a la temperatura para la cual la viscosidad del vidrio es lo suficientemente alta para que las tensiones puedan desaparecer totalmente en un tiempo determinado (el tiempo de relajación de tensión es de aproximadamente 15 minutos). Esta temperatura también se denomina en ocasiones "temperatura de relajación de tensión". Las mediciones de esta temperatura se toman convencionalmente de acuerdo con la norma NF B30-105. La temperatura de ablandamiento, también denominada en ocasiones "temperatura de Littleton", se define como la temperatura en la que una fibra de vidrio con un diámetro de aproximadamente 0,7 mm y con una longitud de 23,5 cm se alarga 1 mm/min bajo su propio peso (Norma ISO 7884-6). Esta temperatura se puede medir o calcular como se explica en la publicación Fluegel A. 2007, Europ. J. Glass Sci. Technol. A 48 (1), 13-30. Preferiblemente, la diferencia entre la temperatura T_1 ($\log \eta = 10,3$) de la primera hoja de vidrio y la temperatura T_2 ($\log \eta = 10,3$) de la segunda hoja de vidrio es menor, en valor absoluto, que 23°C. Esta ligera diferencia en la temperatura garantiza que las dos hojas de vidrio del acristalamiento de acuerdo con la invención pueden curvarse simultáneamente y después ensamblarse con el separador polimérico, sin el riesgo de aparición de defectos tales como defectos ópticos en el acristalamiento.

10 De este modo, al combinar una primera hoja de vidrio del tipo sílice-cal sodada con una segunda hoja de vidrio del tipo aluminosilicato cuya composición química se ha descrito anteriormente, se observó que fue posible obtener, mediante curvado simultáneo de las dos hojas de vidrio, un acristalamiento que tiene las propiedades de resistencia mecánica y coloreado deseadas.

15 La segunda hoja de vidrio es un vidrio del tipo aluminosilicato coloreado que comprende los siguientes óxidos en los intervalos de contenido en peso definidos a continuación:

20	SiO ₂	entre el 59,20 y el 68,00%
	Al ₂ O ₃	entre el 2,00 y el 8,00%
	MgO	entre el 6,00 y 9,00% si el contenido de Al ₂ O ₃ está comprendido entre el 5,00 y el 8,00% y si la relación de SiO ₂ /Al ₂ O ₃ es mayor que o igual a 7,8 o entre el 8,00 y el 10,00% si el contenido de Al ₂ O ₃ está comprendido entre el 2,00 y el 5,00% y si la relación de SiO ₂ /Al ₂ O ₃ es mayor que o igual a 24,
25	Na ₂ O	entre el 9,00 y el 16,00%
	K ₂ O	entre el 5,00 y el 11,00%
	B ₂ O ₃	entre el 0 y el 3,00%
	CaO	entre el 0 y 1,00%

y los siguientes agentes colorantes en los intervalos de contenido en peso definidos a continuación:

30	Fe ₂ O ₃ total	entre el 0,05 y el 6,00%
	CoO	entre el 0 y el 2,00%
	NiO	entre el 0 y el 1,00%
	Se	entre el 0 y el 0,10%,

el vidrio tiene un factor redox comprendido entre 0,10 y 0,65.

35 Tiene una temperatura T_2 ($\log \eta = 10,3$) cercana a la temperatura T_1 ($\log \eta = 10,3$) de la primera hoja de vidrio, lo cual hace posible curvar con mayor facilidad las dos hojas simultáneamente.

De acuerdo con una realización, el contenido de Al₂O₃ está comprendido entre el 3,00 y el 8,00 % y, en este caso, el contenido de MgO está comprendido entre el 8,00 y el 10,00 % si el contenido de Al₂O₃ está comprendido entre el 3,00 y el 5,00% y si la relación SiO₂/Al₂O₃ es mayor que o igual a 24.

40 La primera hoja de vidrio es del tipo sílice-cal sodada y comprende los siguientes óxidos en los intervalos de contenido en peso definidos a continuación:

	SiO ₂	entre el 65,00 y el 75,00%
	Na ₂ O	entre el 10,00 y el 20,00%
	CaO	entre el 2,00 y el 15,00%
45	Al ₂ O ₃	entre el 0 y el 5,00%
	MgO	entre el 0 y el 5,00%

K₂O entre el 0 y el 5,00%.

5 Las composiciones de la primera y segunda hojas de vidrio mencionadas anteriormente indican solo los componentes esenciales. Estas no proporcionan los elementos menores de la composición, tales como agentes de refinación utilizados convencionalmente, tales como óxidos de arsénico, de antimonio, de estaño, de cerio, halógenos o sulfuros de metal.

10 Las hojas de vidrio que componen el acristalamiento laminado de acuerdo con la presente invención tienen diferentes espesores y la primera hoja de vidrio es la hoja de mayor espesor. La primera hoja de vidrio tiene un espesor de no más de 2,1 mm, preferiblemente no más de 1,6 mm. La segunda hoja de vidrio, que es más delgada que la primera, tiene un espesor de no más de 1,5 mm. Preferiblemente, esta hoja tiene un espesor de no más de 1.1 mm, o incluso es menor que 1 mm. De manera ventajosa, la segunda hoja de vidrio tiene un espesor menor que o igual a 0,7 mm. El espesor de la hoja es de al menos 50 µm. Utilizar hojas de vidrio delgadas hace posible aligerar el acristalamiento laminado y, en consecuencia, cumplir con las especificaciones requeridas actualmente por los fabricantes que buscan reducir el peso de los vehículos.

15 El separador polimérico colocado entre las dos hojas de vidrio está constituido por una o más capas de material termoplástico. En particular puede hacerse de poliuretano, de policarbonato, de polivinilbutiral (PVB), de polimetilmetacrilato (PMMA), de etilenvinilacetato (EVA) o de resina de ionómero. El separador polimérico puede estar en la forma de una película multicapa que tiene funcionalidades particulares, por ejemplo, mejores propiedades acústicas, anti-UV, anti-IR, etc. Convencionalmente, el separador polimérico comprende al menos una capa de PVB. El espesor del separador polimérico está comprendido entre 50 µm y 4 mm. Generalmente, su espesor es menor a 1 mm. En los acristalamientos de vehículos de motor, el espesor del separador polimérico es convencionalmente de 20 0,76 mm. Cuando las hojas de vidrio que componen el acristalamiento son muy delgadas, puede ser ventajoso usar una hoja polimérica con un espesor mayor que 1 mm, o incluso mayor que 2 o 3 mm, para proporcionar rigidez al acristalamiento laminado, sin incrementar excesivamente el peso.

25 El objeto de la invención también es un procedimiento para obtener el acristalamiento laminado de acuerdo con la presente invención, que comprende una etapa de curvado simultáneo de la primera y la segunda hojas de vidrio, una etapa de intercambio iónico de la segunda hoja de vidrio y una etapa de ensamble de las dos hojas de vidrio con el separador polimérico.

30 Las hojas de vidrio que componen el acristalamiento de acuerdo con la presente invención se pueden fabricar de acuerdo con varios procedimientos conocidos, tales como el procedimiento de flotación, en el cual el vidrio fundido se vierte en un baño de estaño fundido, y el procedimiento de laminado entre dos rodillos (o procedimiento de "estirado por fusión"), en el cual el vidrio fundido se desborda de un canal y forma una hoja por gravedad, o también el procedimiento de "estirado por caída", en el cual el vidrio fundido fluye hacia abajo a través de una ranura, antes de que se extienda al espesor deseado y se enfríe simultáneamente.

35 La etapa de curvar la primera y segunda hojas de vidrio se lleva a cabo simultáneamente. Las dos hojas de vidrio se colocan una sobre la otra en un bastidor o estructura de curvado, la hoja de vidrio más delgada es la de la parte superior, la cual es la más alejada de la estructura. El ensamble se introduce de este modo en un horno de curvado. Las dos hojas se separan mediante un agente pulverulento tal como talco, calcita o polvo de cerámica para evitar fricción y adhesión de una hoja con la otra. El curvado realizado de este modo es una operación de formación por gravedad y/o por prensado.

40 El intercambio iónico al cual se somete la segunda hoja de vidrio se realiza generalmente al colocar dicha hoja en un baño lleno con una sal fundida del ion alcalino deseado, por ejemplo, en un baño de nitrato de potasio. Este intercambio tiene lugar a una temperatura menor que la temperatura de transición vítrea y que la temperatura de degradación del baño, de manera ventajosa a una temperatura menor que 490°C. La duración del intercambio iónico es inferior a 24 horas. Sin embargo, es deseable que sea más corto para que sea compatible con las productividades de los procedimientos de fabricación de los acristalamientos laminados para vehículos de motor. La duración del tratamiento es ventajosamente menor que o igual a 4 horas, preferiblemente menor que o igual a 2 horas. Las temperaturas y duraciones de intercambio se ajustan en función de la composición del vidrio, del espesor de la hoja de vidrio y del nivel deseado de tensiones. El intercambio iónico puede ir seguido ventajosamente de una etapa de tratamiento térmico para reducir el esfuerzo de tensión en la parte central y aumentar la profundidad de compresión.

50 La etapa de ensamble consiste entonces en ensamblar las dos hojas de vidrio con el separador termoplástico al presurizarlas en una autoclave e incrementar la temperatura.

55 El acristalamiento laminado de acuerdo con la presente invención constituye ventajosamente un acristalamiento para vehículo de motor. La primera hoja de tipo sílice-cal sodada y la segunda hoja más delgada de tipo aluminosilicato se curvan juntas antes de ensamblarse con el separador polimérico para formar el acristalamiento de acuerdo con la presente invención. La segunda hoja es la que está en la parte superior en el bastidor de curvado. Una vez montada en el vehículo, esta segunda hoja de vidrio corresponde ventajosamente a la hoja de vidrio interna, es decir la colocada hacia el interior del compartimiento de pasajeros. La primera hoja de vidrio es, por tanto, la que se coloca hacia el exterior. De este modo, las hojas de vidrio se pueden ensamblar directamente después de la etapa de curvado, sin la

ES 2 755 739 T3

necesidad de invertir el orden de las hojas de vidrio.

También es posible, si la hoja de vidrio delgada coloreado debe colocarse hacia el exterior del compartimiento de pasajeros, invertir las dos hojas de vidrio después de la etapa de curvado.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar su alcance.

- 5 Los acristalamientos de acuerdo con la invención se prepararon a partir de varias hojas de vidrio de diferente composición.

Se prepararon varias composiciones para la segunda hoja de vidrio, las cuales se proporcionan en las siguientes tablas:

	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4		Ej.5	Ej.6	Ej.7	Ej.8	Ej.9
SiO ₂	62,37	61,35	62,34	61,57		61,69	59,41	63,34	64,25	60,23
Al ₂ O ₃	7,89	7,80	7,93	7,86		7,84	7,57	2,58	2,56	7,59
MgO	8,43	8,35	8,41	8,38		8,85	6,44	9,26	8,06	8,17
Na ₂ O	11,75	11,75	11,85	11,55		11,75	11,10	9,34	9,38	11,53
K ₂ O	9,51	9,68	9,21	9,27		9,71	9,12	8,40	8,64	9,35
Fe ₂ O ₃ total	0,05	1,07	0,05	0,06		0,05	5,04	5,62	5,66	1,62
CoO	-	-	0,21	1,31		0,11	0,55	0,60	0,60	1,51
NiO	-	-	-	-		-	0,77	0,86	0,85	-
redox	0,5	0,17	0,46	n.d.		0,306	0,14	0,13	0,13	0,10
total	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 1

- 10 n.d.: no determinado

	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
SiO ₂	58,79	59,90	56,41	58,20	60,11
Al ₂ O ₃	7,51	8,57	11,54	7,96	7,10
MgO	7,97	8,12	7,20	7,70	8,77
Na ₂ O	11,14	11,12	10,13	10,74	8,71
K ₂ O	9,20	9,55	8,27	8,72	7,93
Fe ₂ O ₃ total	5,39	2,74	4,97	5,03	5,94
CoO	-	-	0,71	0,90	0,60
NiO	-	-	0,77	0,75	0,84
redox	0,16	0,12	0,18	0,18	0,15
total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabla 1 - continuación

Las características ópticas y la transmisión de luz de las muestras se miden para un espesor de hoja de vidrio de 0,7 mm.

- 15 El factor de transmisión de luz global se mide bajo el iluminante A TLα entre 380 y 780 nm. El factor de transmisión de energía global TE integrado entre 295 y 2500 nm de acuerdo con la norma ISO 9050 (masa de aire 1,5 de Parry Moon) también se indica mediante ciertos ejemplos.

ES 2 755 739 T3

La siguiente Tabla 2 presenta los resultados obtenidos:

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
TLa (0,7 mm)	90	88	25	0,8	45	0,8	0,8
TE (0,7 mm)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14,6	12,7
L*	14	95	60	15	75	8,5	7,6
a*	-8	-1,9	12	101	1,5	3,9	-3,6
b*	1,5	1,2	-50	-98	-30	-17,5	-6,5

Tabla 2

n.d.: no determinado

	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
TLa (0,7 mm)	0,9	0,13	50	80	1,66	0,9	1,1
TE (0,7 mm)	14,4	30,8	n.d.	n.d.	13,5	10,9	12,8
L*	9	0	75	92	14	9	10,6
a*	1,6	58,8	-7,4	-4,3	-7,8	-2,8	-7,6
b*	-14,6	-55,1	30	7,6	1,2	-8,4	0,8

Tabla 2 - continuación

n.d.: no determinado

Las caracterizaciones ópticas muestran que las hojas de vidrio pueden tener niveles de transmisión muy diferentes y también coloraciones muy variadas, en función de los contenidos de peso de los agentes colorantes. Los ejemplos 1, 2, 10 y 11 son vidrios coloreado verde. Los ejemplos 3, 4 y 5 son vidrios coloreado azul y los ejemplos 6 a 9 y 12 a 14 son vidrios coloreado negro.

La Tabla 3 proporciona los valores de las temperaturas de recocido superiores $T(\log \eta = 13)$, obtenidas mediante dilatometría, las temperaturas de Littleton, las temperaturas para las que la viscosidad del vidrio es de 10,3 poises $T(\log \eta = 7,6)$, y también la profundidad de intercambio después de un intercambio iónico con una duración de 4 horas a una temperatura de 440°C para cada una de las composiciones proporcionadas en la tabla anterior (espesor de las muestras probadas de 0,72 mm).

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
$T(\log \eta=13)$ en °C	557	548	553	553	554	538	550	541
$T(\log \eta=7,6)$ en °C	724	732	740	737	740	715	724	716
$T(\log \eta=10,3)$ en °C	641	640	647	649	647	627	637	629
Profundidad de intercambio (μm)	58	37	45	35,1	35,9	30,4	35,5	37,7

	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
$T(\log \eta=13)$ en °C	552	545	573	578	551	578
$T(\log \eta=7,6)$ en °C	734	717	737	757	728	754
$T(\log \eta=10,3)$ en °C	643	631	655	667,5	639,5	666
Profundidad de intercambio (μm)	34,1	23,2	29,1	20,9	25,8	25,1

Tabla 3

Los ejemplos 10 a 14 son ejemplos que no pertenecen a la invención: las profundidades de intercambio son inferiores a 30 μm para todas estas muestras.

ES 2 755 739 T3

Los acristalamientos de acuerdo con la presente invención se fabrican utilizando una primera hoja de vidrio que tiene la siguiente composición:

5	SiO ₂	71,50%
	Na ₂ O	14,10%
	CaO	8,75%
	Al ₂ O ₃	0,80%
	MgO	4,00%
	K ₂ O	0,25%
	Varios	0,6%

10 Las temperaturas características de esta composición son respectivamente 545°C y 725°C para T(log $\eta=13$) y T(log $\eta=7,6$). La temperatura T (log $\eta=10,3$) es de este modo 635°C.

Los acristalamientos laminados asimétricos se fabrican utilizando una primera hoja de vidrio de la composición de sílice-cal sodada proporcionada anteriormente con un espesor de 1,6 mm, un separador PVB con un espesor de 0,76 mm y una segunda hoja de vidrio con un espesor de 0.7 mm, cuya composición se proporciona en la Tabla 1.

15 Todas las composiciones de los ejemplos anteriores, con excepción de los ejemplos 12 y 14, tienen una diferencia de temperatura entre la temperatura T1(log $\eta=10,3$) de la primera hoja de vidrio del tipo sílice-cal sodada y la temperatura T2(log $\eta=10,3$) de la segunda hoja de vidrio del tipo aluminosilicato de las hojas de vidrio inferior, en valor absoluto, a 30°C, lo que hace que las dos hojas de vidrio se puedan curvar simultáneamente.

20 Solo los vidrios preparados con una segunda hoja de vidrio de acuerdo con la invención (ej. 1 a 9) hacen posible la obtención de acristalamientos laminados que satisfagan simultáneamente los criterios de resistencia mecánica, coloreadoación y de posibilidad de curvado simultáneo.

REIVINDICACIONES

1. Hoja de vidrio coloreado de composición de aluminosilicato químicamente reforzada mediante un intercambio iónico, caracterizada por que comprende los siguientes óxidos en los intervalos de contenido en peso definidos a continuación:

- 5 SiO_2 entre el 59,20 y el 68,00%,
 Al_2O_3 entre el 2,00 y el 8,00%,
 MgO entre el 6,00 y el 9,00% si el contenido de Al_2O_3 está comprendido entre el 5,00 y el 8,00% y si la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor que o igual a 7,8 o
- 10 entre el 8,00 y el 10,00% si el contenido de Al_2O_3 está comprendido entre el 2,00 y el 5,00% y si la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor que o igual a 24,
 Na_2O entre el 9,00 y el 16,00%,
 K_2O entre el 5,00 y el 11,00%,
 B_2O_3 entre el 0 y el 3,00%,
 CaO entre el 0 y el 1,00%,

15 y los siguientes agentes colorantes en los intervalos de contenido en peso definidos a continuación:

- Fe_2O_3 total entre el 0,05 y el 6,00%,
 CoO entre el 0 y el 2,00%,
 NiO entre el 0 y el 1,00%,
 Se entre el 0 y el 0,10%,

20 la hoja tiene un factor redox comprendido entre 0,10 y 0,65.

2. Hoja de vidrio coloreado según la reivindicación precedente, de composición de aluminosilicato químicamente reforzada mediante un intercambio iónico, caracterizada por que comprende los siguientes óxidos en los intervalos de contenido en peso definidos a continuación:

- 25 SiO_2 entre el 59,20 y el 68,00%,
 Al_2O_3 entre el 3,00 y el 8,00%,
 MgO entre el 6,00 y el 9,00% si el contenido de Al_2O_3 está comprendido entre el 5,00 y el 8,00% y si la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor que o igual a 7,8 o
- 30 entre el 8,00 y el 10,00% si el contenido de Al_2O_3 está comprendido entre el 3,00 y el 5,00% y si la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor que o igual a 24,
 Na_2O entre el 9,00 y el 16,00%,
 K_2O entre el 5,00 y el 11,00%,
 B_2O_3 entre el 0 y el 3,00%,
 CaO entre el 0 y el 1,00%,

y los siguientes agentes colorantes en los intervalos de contenido en peso definidos a continuación:

- 35 Fe_2O_3 total entre el 0,05 y el 6,00%,
 CoO entre el 0 y el 2,00%,
 NiO entre el 0 y el 1,00%,
 Se entre el 0 y el 0,10%,

la hoja tiene un factor redox comprendido entre 0,10 y 0,65.

40 3. Hoja según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que comprende otros agentes colorantes elegidos a partir de óxidos de vanadio, de cromo, de manganeso, de cobre, de estaño, de lantánidos, de

ES 2 755 739 T3

plata, de titanio y/o de sulfuros en un contenido en peso de menos del 1,00%.

4. Hoja de vidrio según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que se refuerza mediante templado químico con una profundidad de intercambio iónico de al menos 30 μm , preferiblemente de al menos 35 μm .

5. Acristalamiento laminado caracterizado por que comprende al menos una primera hoja de vidrio del tipo sílice-cal sodada, un separador polimérico y una segunda hoja de vidrio que comprende los siguientes óxidos en los intervalos de contenido en peso definidos a continuación:

SiO₂ entre el 59,20 y el 68,00%,

Al₂O₃ entre el 2,00 y el 8,00%,

10 MgO entre el 6,00 y el 9,00% si el contenido de Al₂O₃ está comprendido entre el 5,00 y el 8,00% y si la relación de SiO₂/Al₂O₃ es mayor que o igual a 7,8 o entre el 8,00 y el 10,00% si el contenido de Al₂O₃ está comprendido entre el 2,00 y el 5,00% y si la relación de SiO₂/Al₂O₃ es mayor que o igual a 24,

Na₂O entre el 9,00 y el 16,00%,

K₂O entre el 5,00 y el 11,00%,

15 B₂O₃ entre el 0 y el 3,00%,

CaO entre el 0 y el 1,00%

y los siguientes agentes colorantes en los intervalos de contenido en peso definidos a continuación:

Fe₂O₃ total entre el 0,05 y el 6,00%,

CoO entre el 0 y el 2,00%,

20 NiO entre el 0 y el 1,00%,

Se entre el 0 y 0,10%,

la hoja tiene un factor redox comprendido entre 0,10 y 0,65.

6. Acristalamiento laminado según la reivindicación precedente, caracterizado por que comprende al menos una primera hoja de vidrio del tipo sílice-cal sodada, un separador polimérico y una segunda hoja de vidrio que comprende los siguientes óxidos en los intervalos de contenido en peso definidos a continuación:

SiO₂ entre el 59,20 y el 68,00%,

Al₂O₃ entre el 3,00 y el 8,00%,

30 MgO entre el 6,00 y el 9,00% si el contenido de Al₂O₃ está comprendido entre el 5,00 y el 8,00% y si la relación de SiO₂/Al₂O₃ es mayor que o igual a 7,8 o entre el 8,00 y el 10,00% si el contenido de Al₂O₃ está comprendido entre el 3,00 y el 5,00% y si la relación de SiO₂/Al₂O₃ es mayor que o igual a 24,

Na₂O entre el 9,00 y el 16,00%,

K₂O entre el 5,00 y el 11,00%,

B₂O₃ entre el 0 y el 3,00%,

35 CaO entre el 0 y el 1,00%,

y los siguientes agentes colorantes en los intervalos de contenido en peso definidos a continuación:

Fe₂O₃ total entre el 0,05 y el 6,00%,

CoO entre el 0 y el 2,00%,

NiO entre el 0 y el 1,00%,

40 Se entre el 0 y el 0,10%,

la hoja tiene un factor redox comprendido entre 0,10 y 0,65.