



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C03C 3/085, 3/091, 21/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/46537 (43) Date de publication internationale: 22 octobre 1998 (22.10.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00721 (22) Date de dépôt international: 9 avril 1998 (09.04.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/04508 11 avril 1997 (11.04.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SAINT-GOBAIN VITRAGE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CHOPINET, Marie-Hélène [FR/FR]; 90, rue Duhème, F-75018 Paris (FR). ROUYER, Elisabeth [FR/FR]; 32bis, rue de l'Alma, F-92600 Asnières (FR). GAUME, Olivier [FR/FR]; 31, rue Voltaire, F-92300 Levallois-Perret (FR). (74) Mandataire: RENOUS-CHAN, Véronique; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).		(81) Etats désignés: BR, CA, JP, KR, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: GLASS COMPOSITION AND CHEMICALLY TEMPERED GLASS SUBSTRATE (54) Titre: COMPOSITION DE VERRE ET SUBSTRAT EN VERRE TREMPÉ CHIMIQUEMENT (57) Abstract The invention concerns a glass composition for transformation into glass fabric, comprising the following constituents in proportions by weight: SiO ₂ : 55–71 %; Al ₂ O ₃ : > 2 %; MgO: 4–11 % and > 8 % if Al ₂ O ₃ < 5 %; Na ₂ O: 9–16.5 %; K ₂ O: 4–10 %. (57) Abrégé L'invention a pour objet une composition de verre destinée à être transformée en ruban de verre, comprenant les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes: SiO ₂ : 55–71 %; Al ₂ O ₃ > 2 %; MgO: 4–11 % et > 8 % si Al ₂ O ₃ < 5 %; Na ₂ O: 9–16,5 %; K ₂ O: 4–10 %.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5

COMPOSITION DE VERRE ET SUBSTRAT EN VERRE
TREMPE CHIMIQUEMENT

10

15

L'invention concerne des compositions aptes à être transformées en ruban de verre. Les compositions de verre selon l'invention sont plus particulièrement destinées à des applications du type vitrage aéronautique sans pour autant se limiter à des telles applications.

Concernant les applications de type aéronautique, l'invention vise plus particulièrement des vitrages pouvant présenter après trempe chimique des contraintes de compression élevées sur une grande profondeur.

Pour ces applications, notamment les vitrages avions ou hélicoptères, les exigences en matière de résistance mécanique sont telles qu'il est généralement procédé à une opération de renforcement par voie chimique et non simplement par voie thermique comme il est usuel, par exemple, pour les vitrages automobiles. La trempe chimique peut aussi être utilisée pour d'autres applications très exigeantes, telles que par exemple les vitrages pour véhicules blindés, ferroviaires, maritimes ou bien encore automobiles.

Comme dans le cas d'une trempe thermique, une trempe chimique consiste à mettre la surface du verre en compression, la résistance à la rupture du verre

- 2 -

étant accrue d'une valeur sensiblement identique à l'intensité de la contrainte de compression superficielle générée par le traitement, en l'occurrence générée par la substitution d'une partie des ions alcalins des couches superficielles du verre par d'autres ions plus encombrants qui viennent s'insérer dans le réseau vitreux.

5 Pour des sollicitations exercées sur la totalité du vitrage, à l'exemple de la pression exercée par l'air d'une cabine de pilotage pressurisée, et pour des sollicitations plus dynamiques, par exemple le choc avec un oiseau pour lequel l'impact engendre une sollicitation très élevée qui peut provoquer la casse du verre à partir d'une face en extension présentant des défauts de surface, la
10 qualité du renforcement mécanique est dictée d'une part, par la valeur de la contrainte de compression superficielle et d'autre part, par la profondeur traitée. Idéalement, l'opération de trempe chimique a ainsi pour objet de placer sous une contrainte de compression très élevée les couches superficielles de l'objet en verre traité, sur une profondeur très grande et au moins égale à celle du plus
15 grand défaut possible.

 Pour une composition verrière donnée, la profondeur échangée dépend de la durée du traitement d'échanges d'ions et de la température à laquelle celui-ci est réalisé. Toutefois, une élévation de la température entraîne une élévation de la vitesse de relaxation des contraintes et par conséquent des niveaux de
20 contraintes de rupture bas. Trop prolonger le traitement aboutit de même à un degré de trempe non satisfaisant, les contraintes ayant alors le temps nécessaire pour se relaxer.

 Ces considérations ont conduit à développer de nouvelles compositions verrières plus favorables aux échanges ioniques que les compositions de verre à
25 vitre traditionnelle, et permettant notamment l'obtention de profondeurs d'échange plus grandes pour des durées de traitement n'excédant pas quelques heures. C'est ainsi que la demande de brevet FR-A-2 128 031 propose des verres silico-sodiques, faisant appel à des oxydes couramment rencontrés dans des verres industriels classiques, répondant à la composition suivante, définie par ses
30 pourcentages pondéraux :

SiO ₂	65,0 - 76,0 %
Al ₂ O ₃	1,5 - 5,0 %
MgO	4,0 - 8,0 %

- 3 -

CaO	0,0 - 4,5 %
Na ₂ O	10,0 - 12,0 %
K ₂ O	1,0 - 4,0 %
B ₂ O ₃	0,0 - 4,0 %

- 5 ces éléments représentant au moins 96% du poids du verre et respectant en outre les pourcentages pondéraux CaO/[CaO + MgO] compris entre 0 et 0,45 et K₂O / [Na₂O+K₂O] entre 0,05 et 0,35, ces limites étant incluses.

Les compositions ci-dessus définies permettent d'obtenir après 24 heures une profondeur de renfort de 1,8 à 3,3 fois supérieure à la profondeur obtenue
10 avec du verre à vitre ordinaire.

Toutefois dans la demande de brevet FR-A-2 128 031, les échanges ioniques sont relativement brefs, systématiquement limités à des durées d'au plus 24 heures, ce qui permet d'atteindre au plus une épaisseur de la couche renforcée d'environ 100 microns (pour une température de traitement de 450°C).
15 Or, pour les applications aéronautiques notamment, il est nécessaire que cette épaisseur soit bien supérieure et par exemple d'environ 300 microns, ce qui ramène au problème évoqué plus haut sur les compositions verrières traditionnelles.

Il a également déjà été mis en évidence dans le brevet EP-0 665 822 que
20 de telles compositions verrières sont également adaptées à des traitements longs, typiquement d'au moins 72 heures et notamment de plus de 10 jours ou encore plus de 15 jours, les traitements pouvant dépasser éventuellement la vingtaine de jours, et peuvent de ce fait être utilisées pour l'obtention d'objets en verre renforcés par échanges ioniques sur une profondeur grande, par exemple de 200
25 microns ou plus, tout en préservant des niveaux de renforcement très satisfaisants, par exemple avec des contraintes de compression superficielles d'au moins 400 MPa. Il est ainsi décrit des produits en verre dont la composition répond à la formulation connue du brevet FR-A-2 128 031 et qui ont subi un traitement de renforcement par échange ionique à une température telle que la
30 contrainte de compression superficielle soit d'au moins 400 MPa et de préférence d'au moins 500 MPa, pour une profondeur traitée d'au moins 200 microns ou encore des objets dont la contrainte de compression superficielle est d'au moins 650 MPa pour une profondeur traitée d'au moins 75 microns.

- 4 -

A titre indicatif, le traitement effectué peut être par exemple de 18 jours à une température de 415°C, ce qui conduit à des contraintes de compression superficielles d'environ 500 MPa, et une profondeur échangée d'environ 265 microns. Si l'application envisagée peut admettre des profondeurs de traitement

5 moindres, il est aussi possible d'obtenir des niveaux de renforcement sensiblement supérieurs, avec des contraintes de compression superficielles par exemple d'environ 700 MPa ou plus, avec des traitements à basse température (par exemple 350°C), pendant des durées sensiblement identiques au cas précédent, avec alors une profondeur de traitement d'environ 80 microns.

10 Si les propriétés mécaniques obtenues sont satisfaisantes, il apparaît tout de même, qu'elles nécessitent des temps de traitement de trempe relativement importants.

Par ailleurs, outre les exigences concernant les propriétés mécaniques, il est nécessaire, plus particulièrement dans le cas de vitrage d'avion d'obtenir une

15 bonne résistance chimique et notamment une bonne résistance hydrolytique. En effet, la consommation de verre pour ce type de produit est relativement peu importante comparée aux capacités de production des fours dans l'industrie verrière ; il est donc souhaitable de pouvoir conserver du verre pendant un temps, pouvant correspondre à plusieurs années, tout en conservant les propriétés du

20 verre.

L'invention a ainsi pour but des compositions de verre présentant une bonne résistance hydrolytique combinée à des aptitudes pour subir une trempe chimique conduisant à des contraintes telles que celles requises pour des applications du type vitrage aéronautique, l'obtention de ces contraintes

25 nécessitant des temps de traitement inférieurs à ceux des compositions connues.

Ce but est atteint selon l'invention par une composition de verre destinée à être transformée en ruban de verre, comprenant les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

	SiO ₂	55 - 71 %
30	Al ₂ O ₃	> 2 %
	MgO	4 - 11 % et > 8 % si Al ₂ O ₃ < 5 %
	Na ₂ O	9 - 16,5 %
	K ₂ O	4 - 10 %

- 5 -

La composition selon l'invention respecte de préférence les pourcentages pondéraux suivant $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} < 1,8$ et de préférence $< 1,4$. Ces compositions préférées autorisent des temps de traitement encore plus courts conduisant à des contraintes satisfaisantes et équivalentes à celles des techniques antérieures. Il apparaît en effet que ces compositions permettent une meilleure diffusion lors de la trempe sans relâchement des contraintes plus important.

Les compositions précédemment définies présentent effectivement l'avantage de combiner une bonne résistance hydrolytique et des aptitudes au renforcement chimique, notamment en vue d'applications aéronautiques.

Selon une variante préférée de l'invention, la somme des pourcentages pondéraux des oxydes alcalins est inférieure à 23% et de préférence inférieure à 21%. Une teneur trop élevée en oxydes alcalins diminue la résistance hydrolytique.

La teneur en Na_2O est avantageusement inférieure à 14% et la teneur en K_2O est quant à elle de préférence supérieure à 7%. Les oxydes Na_2O et K_2O permettent de maintenir la température de fusion des verres selon l'invention et leurs viscosités aux températures élevées dans des limites acceptables. La présence simultanée de ces deux oxydes dans des proportions telles que définies permet d'augmenter considérablement la résistance chimique du verre, plus particulièrement la résistance hydrolytique, ainsi que la résistivité.

Les inventeurs définissent encore la composition comme possédant avantageusement une alcalinité inférieure à 15 et de préférence inférieure à 10.

Dans le contexte de l'invention, la teneur en SiO_2 ne doit pas excéder environ 71% ; au-delà, la fusion du mélange vitrifiable et l'affinage du verre nécessitent des températures élevées qui provoquent une usure accélérée des réfractaires des fours. Au-dessous de 55%, la stabilité des verres selon l'invention est insuffisante. Les verres selon l'invention qui fondent le plus facilement, dont les viscosités se prêtent le mieux au flottage du verre sur un bain de métal fondu, et qui présentent une bonne résistance hydrolytique et de meilleures aptitudes au renforcement chimique, comprennent entre 60 et 65% de SiO_2 .

La teneur en MgO est de préférence supérieure à 7%. Cet élément favorise la fusion de ces compositions de verre, améliore la viscosité aux hautes températures et contribue également à l'augmentation de la résistance

- 6 -

hydrolytique des verres. Si d'autres éléments alcalino-terreux peuvent être présents dans la composition, CaO, qui est un élément nuisible pour la trempe chimique, n'est de préférence présent que sous forme d'impureté avec une teneur pondérale inférieure à 0,5%.

5 L'alumine joue un rôle de stabilisant. Cet oxyde augmente dans une certaine mesure la résistance chimique du verre. La teneur en Al_2O_3 ne doit pas excéder 18% sous peine de rendre trop difficile la fusion et d'augmenter dans des proportions inacceptables la viscosité du verre aux températures élevées. Elle est avantageusement inférieure à 14%.

10 Les compositions de verre selon l'invention peuvent encore comporter l'oxyde B_2O_3 . La teneur en B_2O_3 n'excède alors pas 4% car, au-delà de cette valeur, la volatilisation du bore en présence d'oxydes alcalins lors de l'élaboration du verre peut devenir non négligeable et peut conduire à une corrosion des réfractaires. En outre, des teneurs plus élevées en B_2O_3 nuisent à la qualité du
15 verre. Lorsque B_2O_3 est présent dans la composition de verre avec une teneur supérieure à 2%, la teneur en Al_2O_3 est avantageusement supérieure à 10%.

Selon une réalisation préférée de l'invention, la teneur en B_2O_3 est inférieure à 2% et la teneur en Al_2O_3 est alors inférieure à 10%.

Les compositions de verre peuvent en outre contenir des agents colorants,
20 notamment pour des applications de type vitrages automobiles ; il peut s'agir notamment des oxydes de fer, de chrome, de cobalt, de nickel, de sélénium, L'invention prévoit encore des compositions de verre possédant une transmission lumineuse et une transmission énergétique qui peuvent être adaptées, selon les principes connus de l'homme du métier, en fonction des applications visées. La
25 transmission lumineuse est avantageusement supérieure à 71%.

Parmi les compositions selon l'invention, on retiendra de préférence, celles qui présentent un domaine de formage autour de 1050-1150°C, rappelons que pour le procédé float, le domaine de formage correspond au domaine des températures pour lesquelles la viscosité du verre exprimée en poises est
30 comprise entre 1585 ($\log \eta = 3,2$) et 5000 ($\log \eta = 3,7$).

De préférence encore, les compositions retenues présentent une température, correspondant à la viscosité $\log \eta = 3,5$, supérieure à la température de liquidus (T_{liq}) et de préférence dont la différence entre ces deux températures

- 7 -

est supérieure à 10°C et de préférence supérieure à 20°C. De cette façon, le verre peut être obtenu selon le procédé float sans risque de dévitrification.

Une autre propriété mise en évidence pour les compositions selon l'invention concerne leur coefficient de dilatation supérieur à $90.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$. Cette caractéristique montre une aptitude de ces compositions à une trempe thermique.

Plus particulièrement pour les applications du type aéronautiques, les vitrages sont revêtus de couches par exemple déposées par pyrolyse. L'invention prévoit avantageusement des compositions autorisant de tels dépôts sans relâchement rédhibitoire des contraintes. Avantageusement les compositions selon l'invention présentent une température supérieure de recuisson T_s (point de la courbe dilatométrique tel que défini dans l'ouvrage « Le Verre » de Horst SCHOLZE) supérieure à 500°C et de préférence supérieure à 540°C.

L'invention a également pour but des substrats en verre dont la matrice répond à une des compositions précédentes ayant subi un renforcement par échange ionique en vue d'application du type aéronautique. Les compositions selon l'invention présentent de façon surprenante pour l'homme de l'art, des niveaux de contrainte de compression superficielle suffisants pour des traitements de trempe d'une durée inférieure à celle des dernières techniques antérieures mentionnées ; la relaxation desdites contraintes de compression n'est pas aussi importante qu'aurait pu le penser l'homme du métier pour de telles durées de traitement. Il est en effet possible d'obtenir des substrats en verre présentant après trempe chimique des niveaux de contraintes de compression au moins égaux à 400 MPa, ce qui convient pour les applications visées.

Selon une première variante de l'invention, le substrat en verre est renforcé par échange d'ions superficiels sur une profondeur d'échange superficiel supérieure à 200 microns et il présente des contraintes de compression superficielles supérieures à 400 MPa.

Selon une autre variante de l'invention, le substrat en verre est renforcé par échange d'ions superficiel sur une profondeur d'échange superficiel supérieure à 50 microns et il présente des contraintes de compression superficielles supérieures à 700 MPa.

L'invention propose encore un procédé d'obtention d'un substrat en verre consistant à former le verre dans une installation du type float puis à traiter le

- 8 -

substrat par échange d'ions potassium pendant une durée d'au moins 24 heures à une température comprise entre 350°C et 500°C.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortiront ci-après des exemples présentés conformément à l'invention.

5 Des essais ont été réalisés sur différentes matrices verrières répondant aux formulations suivantes (exprimées en pourcentages pondéraux).

L'exemple 1 illustre une composition selon l'art antérieur et satisfait aux critères requis pour des applications aéronautiques. La composition selon l'exemple 1 est un exemple illustrant le brevet EP-0 665 822.

	EX. 1	EX. 2	EX. 3	EX. 4	EX. 5	EX. 6
SiO ₂	66,66	62,00	61,05	66,1	67	63,5
Al ₂ O ₃	4,59	8,65	8,05	7,5	2,8	6
MgO	6,89	7,74	7,90	4,35	10,05	9
CaO	-	0,39	0,36	-	-	-
Na ₂ O	12,2	10,90	12,55	15,85	10,15	12
K ₂ O	6,16	9,48	9,50	5,2	9,4	9,5
B ₂ O ₃	3,44	0	0	0,15	0,1	-
Divers	0,06	0,84	0,59	0,85	0,5	-
T _s	550	544	549	518	549	551
$\alpha(20-300^{\circ}\text{C})$ $10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$	93,4	101,7	108,4	111,8	101,7	107,8
Tlog $\eta = 2$ (°C)	1483	1551	1504	1500	1507	1500
Tlog $\eta=3,5$ (°C)	1126	1214	1164	1135	1167	1165
T _{liq} (°C)	880	> 1100	>1100	980	1020	>1100

10

Les trois dernières lignes du tableau indiquent les températures correspondant pour la première, à la viscosité log $\eta = 2$, qui est la température dans le bain de fusion, pour la seconde à la viscosité log $\eta = 3,5$ qui est la température choisie d'entrée du verre sur le bain de métal en fusion et enfin pour la troisième au liquidus (T_{liq}).

15

Ces premières indications montrent déjà que ces compositions de verre selon l'invention peuvent constituer des substrats en verre obtenus selon la technique float.

20

Dans le tableau suivant, apparaissent différents types de traitement de trempe dans un bain de nitrate de potassium dans lesquels la température et la durée des traitements varient. Ces différents traitements ont été effectués sur une composition selon l'invention définie par l'exemple 2 :

- 9 -

	Température de traitement	Durée (jour)	Contrainte de surface (MPa)	Profondeur (microns)
1	380°C	2	600	90
2	406°C	2	560	125
3	406°C	9	500	255
4	406°C	15	460	320
5	425°C	2	490	160
6	425°C	8	430	315
7	425°C	12	410	375
8	460°C	2	400	265
9	460°C	8	300	510
10	460°C	12	270	630

le second tableau illustre des traitements pour les exemples de compositions 3, 4, 5 et 6 :

	Température de traitement	Durée (jours)	Contraintes de surface (MPa)	Profondeur (microns)
3	406°C	15	475	365
4	406°C	10	260	330
5	406°C	15	455	320
6	406°C	15	430	345

- 5 Les tableaux ci-dessus montrent que les compositions selon l'invention sont particulièrement favorables aux échanges ioniques, dans un bain de nitrate de potassium. Il ressort clairement que les verres de l'invention permettent d'obtenir des niveaux de contraintes de compression très élevés pour des profondeurs échangées satisfaisantes pour des applications aéronautiques. La
- 10 diminution prévisible des valeurs de résistance à la rupture est bien vérifiée au fur et à mesure qu'est accrue la durée du traitement mais cette diminution, due à un début de relaxation des contraintes n'est pas telle qu'elle conduise à des faibles niveaux.

- 10 -

Dans le tableau qui suit, on compare un traitement de trempe chimique effectué sur la composition selon l'exemple 1 avec différents traitements effectués sur une composition selon l'exemple 2.

Composition		EX. 1	EX. 2	EX. 2	EX. 2	EX. 2
Traitement de trempe chimique	Durée (jours)	12	12	15	8	6
	Température (°C)	425	425	406	425	425
Contrainte de surface (MPa)		450	410	460	430	470
Profondeur (microns)		260	375	320	315	290

5 Il apparaît au vu de ce tableau que des compositions selon l'invention conduisent à des résultats au moins aussi satisfaisants voire meilleurs que ceux obtenus avec la composition selon l'exemple 1.

De plus, il apparaît qu'un traitement d'une durée de 6 jours à une température de 425°C conduit à un meilleur résultat que celui obtenu par un traitement d'une durée de 12 jours à 425°C avec une composition telle que celle de l'exemple 1. Ces derniers résultats sont jugés satisfaisants pour des applications du type aéronautique. Il apparaît donc clairement que des compositions selon l'invention vont permettre d'obtenir des résultats équivalents à ceux de l'exemple 1 avec des temps de traitement et donc des coûts réduits.

15 Le tableau qui suit présente les propriétés de résistance hydrolytique des verres selon l'invention. Ce tableau indique le résidu et l'alcalinité des compositions selon l'invention obtenues par une attaque à l'eau du verre en grains.

20 L'attaque à l'eau du verre en grains ou « DGG » est une méthode qui consiste à plonger 10 grammes de verre broyé, dont la taille des grains est comprise entre 360 et 400 micromètres, dans 100 millilitres d'eau portés à ébullition pendant 5 heures. Après refroidissement rapide, on filtre la solution et on

- 11 -

évapore à sec un volume déterminé de filtrant. Le poids de la matière sèche obtenu permet de calculer la quantité de verre dissoute dans l'eau ou résidu ; cette quantité est exprimée en milligrammes pour une masse initiale de verre équivalente à 4 fois la masse volumique (soit 10 g pour une masse volumique de 2,5).

L'alcalinité quant à elle, est la masse moyenne d'alcalins en mg, solubilisés par une masse initiale de verre équivalente à 4 fois la masse volumique.

	1	2	3	4	5	6
Résidus	15,3	15,4	20,2	30,7	26,7	23,5
Alcalinité	4,2	5	8,9	15	8,5	9

Par ailleurs, il est apparu que les vitrages selon l'invention présentent une résistance très importante aux endommagements ponctuels, par exemple aux chocs avec des particules dures de petites tailles.

Les courbes sur la figure jointe en annexe illustrent cette propriété. Ces courbes ont été obtenues à partir d'essais réalisés sur des éprouvettes de 70x70 mm. Les essais consistent à mesurer le module de rupture à partir d'un essai tripode : chargement d'un anneau de diamètre 10 mm, tore 1 mm, sur un support de 3 billes équidistantes placées sur un cercle de rayon 20 mm. Pour chaque type d'éprouvettes, on effectue également les mesures de ces modules de rupture après formation d'un défaut. Pour cela, on effectue une indentation Vickers de charge donnée (de 3 à 100 N) au centre des éprouvettes sur la face en extension lors de l'essai. Les résultats sont présentés sur la figure qui comporte quatre courbes exprimant en ordonnée le module de rupture (MPa) et en abscisse la charge d'indentation (N).

La courbe 1 représente les essais sur des éprouvettes réalisées à partir d'un verre sodo-calcique non renforcé.

La courbe 2 représente les essais sur des éprouvettes réalisées à partir d'un verre selon l'exemple 1 renforcé à 425°C pendant 12 jours.

La courbe 3 représente les essais sur des éprouvettes réalisées à partir d'un verre selon l'exemple 4 renforcé à 406°C pendant 10 jours.

- 12 -

La courbe 4 représente les essais sur des éprouvettes réalisées à partir d'un verre selon l'exemple 5 renforcé à 406°C pendant 15 jours.

Ces courbes mettent en évidence la meilleure performance des verres renforcés chimiquement par rapport au verre sodo-calcique ordinaire. Elles
5 montrent également une performance comparable voire meilleure, notamment pour de fortes charges d'indentation, des exemples 4 et 5 par rapport à l'exemple 1.

Les vitrages selon l'invention trouvent plus spécialement une application dans les vitrages composites tels que des pare-brise avions et plus généralement
10 dans toutes les applications aéronautiques ou plus encore, dans toutes les applications usuelles des verres trempés et notamment pour des vitrages automobiles, vitrages blindés ou des vitrages de chemin de fer.

REVENDEICATIONS

1. Composition de verre destinée à être transformée en ruban de verre, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

5	SiO ₂	55 - 71 %
	Al ₂ O ₃	> 2 %
	MgO	4 - 11 % et > 8% si Al ₂ O ₃ < 5%
	Na ₂ O	9 - 16,5 %
	K ₂ O	4 - 10 %

10 2. Composition de verre selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** respecte les pourcentages pondéraux Na₂O/K₂O < 1,8 et de préférence < 1,4.

15 3. Composition de verre selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la somme des pourcentages pondéraux des oxydes alcalins est inférieure à 23%.

4. Composition de verre selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, **caractérisée en ce que** l'alcalinité est inférieure à 15 et de préférence inférieure à 10.

20 5. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient de l'oxyde de bore B₂O₃ avec une teneur pondérale comprise entre 2 et 4%, **et en ce que** la teneur pondérale en Al₂O₃ est supérieure à 10%.

25 6. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** la teneur pondérale en Al₂O₃ est inférieure à 10%, **et en ce que** la teneur en B₂O₃ est inférieure à 2%.

7. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** CaO n'est présent que sous forme d'impuretés.

30 8. Compositions de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elles** sont susceptibles d'être transformées en ruban de verre selon le procédé float de coulée sur un bain d'étain en fusion.

9. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** son coefficient de dilatation est supérieur à $90.10^{-7}^{\circ}\text{C}^{-1}$.

- 14 -

10. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa température de recuisson T_S est supérieure à 500°C et de préférence supérieure à 540°C.

5 11. Substrat en verre dont la matrice répond à une des compositions selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** le verre est formé dans une installation du type float et traité par échange d'ions potassium pendant une durée d'au moins 24 heures à une température comprise entre 350°C et 500°C.

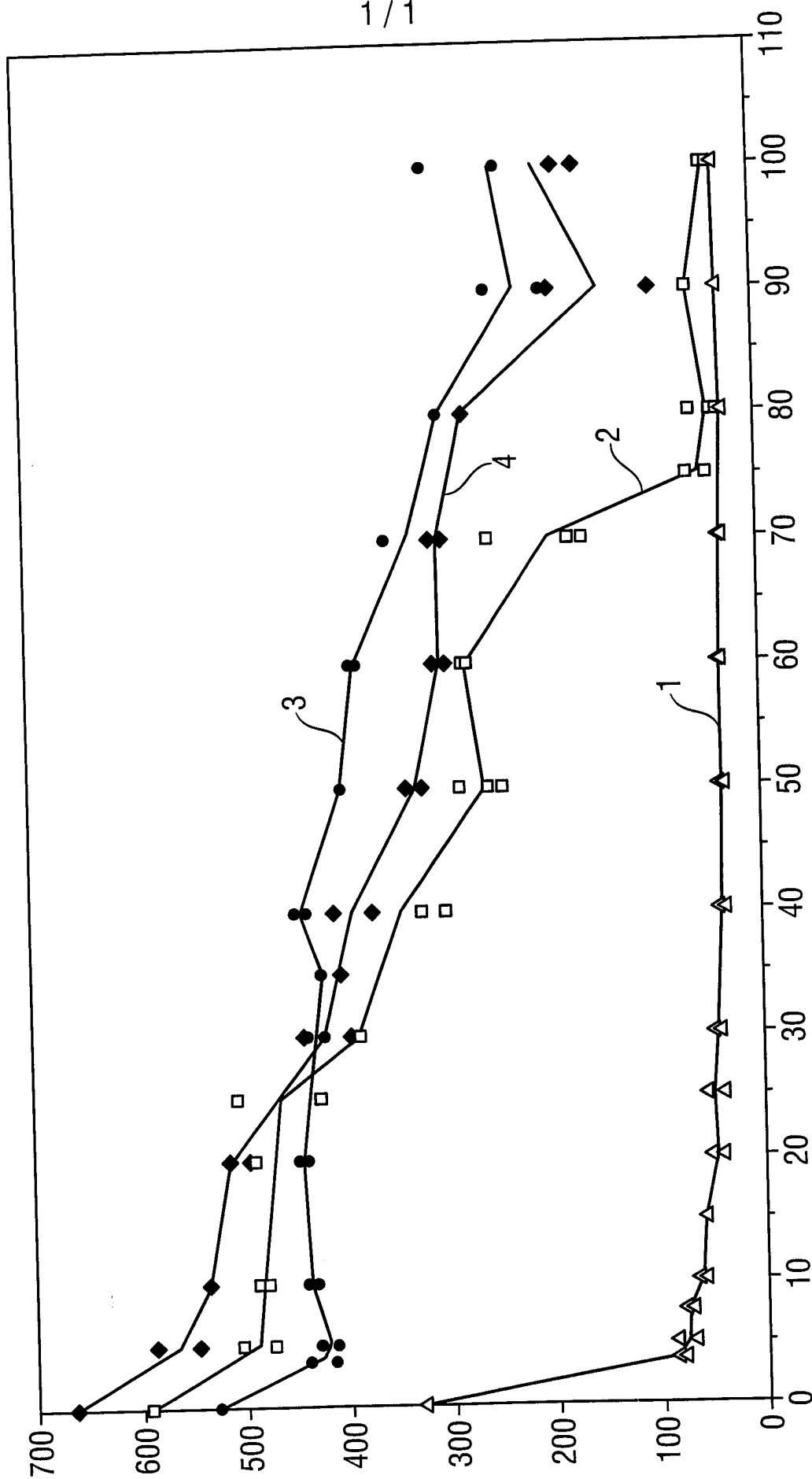
10 12. Substrat en verre dont la matrice répond à une des compositions selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'il** est renforcé par échange d'ions superficiel sur une profondeur d'échange superficiel supérieure à 200 microns, **et en ce qu'il** présente des contraintes de compression superficielles supérieures à 400 MPa.

15 13. Substrat en verre dont la matrice répond à une des compositions selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'il** est renforcé par échange d'ions superficiel sur une profondeur d'échange superficiel supérieure à 50 microns, **et en ce qu'il** présente des contraintes de compression superficielles supérieures à 700 MPa.

20 14. Procédé d'obtention d'un substrat en verre selon l'une des revendications 11 à 13, **caractérisé en ce que** le verre est formé dans une installation du type float et traité par échange d'ions potassium pendant une durée d'au moins 24 heures à une température comprise entre 350°C et 500°C.

15 15. Utilisation d'un substrat en verre décrit selon l'une des revendications 11 à 13 pour la réalisation de vitrages composites feuilletés tels que des vitrages aéronautiques.

1 / 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C03C3/085 C03C3/091 C03C21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 051 664 A (ASAHI GLASS CO LTD) 9 April 1971 see page 2, line 31 - page 5, line 20; examples 2,4	1-15
A	WO 94 08910 A (SAINT GOBAIN VITRAGE ; CHARRUE HERVE (FR); GUILLEMET CLAUDE (FR); C) 28 April 1994 see claims	1-15
A	FR 2 128 031 A (SAINT GOBAIN) 20 October 1972 cited in the application see claims	1-15
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 1998

Date of mailing of the international search report

22/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No
PCT/FR 98/00721

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 280 (C-374), 24 September 1986 & JP 61 101433 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 20 May 1986, see abstract -----</p>	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00721

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2051664 A	09-04-1971	BE 753189 A DE 2034393 A GB 1322228 A US 3772135 A	16-12-1970 28-01-1971 04-07-1973 13-11-1973
WO 9408910 A	28-04-1994	FR 2697242 A CN 1089926 A DE 69303619 D DE 69303619 T EP 0665822 A ES 2092335 T US 5773148 A	29-04-1994 27-07-1994 14-08-1996 06-03-1997 09-08-1995 16-11-1996 30-06-1998
FR 2128031 A	20-10-1972	BE 780009 A DE 2209797 A GB 1334828 A	29-08-1972 21-09-1972 24-10-1973

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No.

PCT/FR 98/00721

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C03C3/085 C03C3/091 C03C21/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 051 664 A (ASAHI GLASS CO LTD) 9 avril 1971 voir page 2, ligne 31 - page 5, ligne 20; exemples 2,4 ---	1-15
A	WO 94 08910 A (SAINT GOBAIN VITRAGE ;CHARRUE HERVE (FR); GUILLEMET CLAUDE (FR); C) 28 avril 1994 voir revendications ----	1-15
A	FR 2 128 031 A (SAINT GOBAIN) 20 octobre 1972 cité dans la demande voir revendications ----	1-15
-/--		

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Y Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

¹⁹ Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particularly pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"8." document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 juillet 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/07/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 98/00721

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 280 (C-374), 24 septembre 1986 & JP 61 101433 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 20 mai 1986, voir abrégé</p> <p>-----</p>	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PCT/FR 98/00721

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2051664 A	09-04-1971	BE 753189 A	16-12-1970
		DE 2034393 A	28-01-1971
		GB 1322228 A	04-07-1973
		US 3772135 A	13-11-1973
WO 9408910 A	28-04-1994	FR 2697242 A	29-04-1994
		CN 1089926 A	27-07-1994
		DE 69303619 D	14-08-1996
		DE 69303619 T	06-03-1997
		EP 0665822 A	09-08-1995
		ES 2092335 T	16-11-1996
		US 5773148 A	30-06-1998
FR 2128031 A	20-10-1972	BE 780009 A	29-08-1972
		DE 2209797 A	21-09-1972
		GB 1334828 A	24-10-1973