

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 180**

51 Int. Cl.:

**C03C 3/062** (2006.01)

**C03C 3/066** (2006.01)

**C03C 3/12** (2006.01)

**C03C 8/02** (2006.01)

**C03C 8/04** (2006.01)

**C03C 8/14** (2006.01)

**C03C 8/22** (2006.01)

**C03C 8/24** (2006.01)

**C03B 27/04** (2006.01)

**C03C 3/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2015 PCT/US2015/014269**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15119952**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2015 E 15705444 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3102547**

54 Título: **Fritas para su uso en unidades de vidrio aislante al vacío (VIG), y/o métodos asociados**

30 Prioridad:

**04.02.2014 US 201414172432**

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

**15.04.2021**

73 Titular/es:

**GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)  
2300 Harmon Road  
Auburn Hills MI 48326, US**

72 Inventor/es:

**HOGAN, JOHN, P.;  
DENNIS, TIMOTHY, A.;  
PETRMICHL, RUDOLPH, H. y  
KEMENAH, GREG**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN DE LA CUESTA, Alicia María**

ES 2 819 180 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

Fritas para su uso en unidades de vidrio aislante al vacío (VIG), y/o métodos asociados

- 5 Se conoce el documento de referencia, publicación estadounidense n.º 2012/0308747, presentado el 25 de mayo de 2012.

**Campo de la invención**

- 10 Determinados ejemplos de realización de esta invención se refieren a unidades de vidrio aislante al vacío (VIG o IG al vacío), y/o a métodos de obtención de las mismas. Más particularmente, determinados ejemplos de realización de esta invención se refieren a unidades de VIG que tienen sellos mejorados usando dos materiales de sello de borde a base de fritas diferentes, y/o a métodos de obtención de las mismas.

**15 Antecedentes y sumario de ejemplos de realización de la invención**

Se conocen en la técnica unidades de vidrio aislante al vacío (VIG o IG al vacío). Algunos ejemplos de configuraciones de VIG se dan a conocer, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.ºs 5.657.607, 5.664.395, 5.657.607, 5.902.652, 6.506.472 y 6.383.580.

- 20 Las figuras 1 y 2 ilustran una unidad 1 de ventana de VIG típica y elementos que forman la unidad 1 de ventana de VIG. Por ejemplo, la unidad 1 de VIG puede incluir dos sustratos 2, 3 de vidrio separados sustancialmente paralelos, que encierran un espacio/cavidad 6 de baja presión evacuado entre ellos. Las hojas o sustratos 2, 3 de vidrio están interconectados por un sello 4 de borde periférico que puede estar compuesto por vidrio de soldadura fusionado o similar, por ejemplo. Puede incluirse una serie de pilares de soporte/separadores 5 entre los sustratos 2, 3 de vidrio para mantener la separación de los sustratos 2, 3 de la unidad 1 de VIG en vista del espacio/hueco 6 de baja presión presente entre los sustratos 2, 3.

- 30 Un tubo 8 de bombeo puede sellarse herméticamente, por ejemplo, mediante vidrio 9 de soldadura o similar a una abertura/orificio 10 que pasa desde una superficie interior de uno de los sustratos 2 de vidrio hasta el fondo de un rebaje 11 opcional en la superficie exterior del sustrato 2 de vidrio, u opcionalmente hasta la superficie exterior del sustrato 2 de vidrio. Se une un vacío al tubo 8 de bombeo para evacuar la cavidad 6 interior hasta una presión baja que es menor que la presión atmosférica, por ejemplo, usando una operación de vaciado secuencial. Después de la evacuación de la cavidad 6, se funde una parte (por ejemplo, la punta) del tubo 8 para sellar el vacío en la cavidad/espacio 6 de baja presión. El rebaje 11 opcional puede retener el tubo 8 de bombeo sellado. Opcionalmente, puede incluirse un material 12 absorbente químico dentro de un rebaje 13 que está dispuesto en una cara interior de uno de los sustratos de vidrio, por ejemplo, el sustrato 2 de vidrio. El material 12 absorbente químico puede usarse para absorber o unirse a determinadas impurezas residuales que pueden permanecer después de que la cavidad 6 se evacúa y se sella.

- 40 Las unidades de VIG con sellos 4 de borde herméticos periféricos (por ejemplo, vidrio de soldadura) se fabrican normalmente depositando frita de vidrio u otro material adecuado en una disolución (por ejemplo, pasta de frita) alrededor de la periferia del sustrato 2 (o sobre el sustrato 3). Esta pasta de frita de vidrio finalmente forma el sello 4 de borde. El otro sustrato (por ejemplo, 3) se baja sobre el sustrato 2 para intercalar los separadores/pilares 5 y la disolución de frita de vidrio entre los dos sustratos 2, 3. Todo el conjunto, incluyendo los sustratos 2, 3 de vidrio, los separadores/pilares 5 y el material de sello (por ejemplo, frita de vidrio en disolución o pasta), se calienta entonces normalmente hasta una temperatura de al menos aproximadamente 440°C, punto en el cual la frita de vidrio se funde, humedece las superficies de los sustratos 2, 3 de vidrio, y finalmente forma un sello 4 de borde hermético periférico.

- 50 Se conoce en la técnica la composición de los sellos de borde convencionales. Véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 3.837.866; 4.256.495; 4.743.302; 5.051.381; 5.188.990; 5.336.644; 5.534.469; 7.425.518, y la publicación estadounidense n.º 2005/0233885.

- 55 Los documentos de referencia JP 2002 241143 A, US2008/300126 A1, US2012/213952 A1 y US2010/180934 A1 dan a conocer composiciones de sellado que contienen un vidrio de bajo punto de fusión.

- El documento de referencia US 6.336.984 B1 da a conocer una unidad de vidrio aislante al vacío (IG) y un método de obtención de la misma.

- 60 Después de la formación del sello 4 de borde entre los sustratos, se crea un vacío a través del tubo 8 de bombeo para formar el espacio/cavidad 6 de baja presión entre los sustratos 2, 3. La presión en el espacio/cavidad 6 puede producirse mediante un proceso de evacuación hasta un nivel por debajo de la presión atmosférica, por ejemplo, por debajo de aproximadamente  $10^{-2}$  Torr. Para mantener la baja presión en el espacio/cavidad 6, los sustratos 2, 3 se sellan herméticamente a través del sello de borde y el sellado del tubo de bombeo. Se proporcionan pequeños separadores/pilares 5 de alta resistencia entre los sustratos de vidrio transparente para mantener la separación de

los sustratos de vidrio aproximadamente paralelos contra la presión atmosférica. Tal como se comentó anteriormente, una vez que se evacúa el espacio 6 entre los sustratos 2, 3, el tubo 8 de bombeo puede sellarse, por ejemplo, fundiendo su punta usando un láser o similar.

5 Las técnicas de unión a alta temperatura tales como, por ejemplo, la unión por frita de vidrio, tal como se comentó anteriormente, han sido métodos usados ampliamente para sellar herméticamente (por ejemplo, formar un sello de  
10 borde) componentes compuestos por silicio, cerámica, vidrio o similares. El calor requerido para estos procedimientos a alta temperatura está normalmente en el intervalo de aproximadamente 440-600 grados C, y a menudo incluso superior. Estas técnicas de unión convencionales requieren normalmente un calentamiento a granel  
15 intensivo en horno en el que todo el dispositivo (incluyendo el vidrio y cualquier componente alojado dentro del alojamiento de vidrio) llega a casi un equilibrio térmico con el horno para que se forme un sello. Como resultado, se requiere un período de tiempo relativamente prolongado para lograr un sello aceptable. También ocurre que el  
20 componente más sensible a la temperatura determina la temperatura máxima permisible de todo el sistema.

15 Por tanto, los procedimientos de sellado a alta temperatura comentados anteriormente (por ejemplo, para la unión por frita de vidrio) desgraciadamente no son adecuados para fabricar componentes sensibles al calor tales como, por ejemplo, unidades de VIG templadas. En el caso de las unidades de VIG templadas, los sustratos de vidrio templado térmicamente de una unidad de VIG perderían rápidamente la resistencia al temple en el entorno de alta temperatura. Por ejemplo, son indeseables las altas temperaturas y los tiempos de calentamiento prolongados  
20 mencionados anteriormente de todo el conjunto utilizado en la formulación del sello 4 de borde, especialmente cuando se desea usar un/unos sustrato(s) 2, 3 de vidrio templado o termoendurecido en la unidad de IG al vacío. Además, tales temperaturas de procesamiento altas pueden afectar adversamente a determinado(s) recubrimiento(s) bajo emisivos que pueden aplicarse a uno o ambos sustratos de vidrio en determinados casos.

25 El vidrio templado es ventajoso porque, cuando se diseña de manera apropiada, se rompe en un patrón fino que reduce el riesgo de lesión para las personas expuestas a los fragmentos. Por consiguiente, normalmente se usan mediciones de la densidad de fragmentación para determinar si el vidrio templado cumple los requisitos de seguridad. Por ejemplo, la norma europea EN 14179-1:2005 requiere que el vidrio de seguridad templado de 4 mm se rompa de manera que haya al menos 40 fragmentos dentro de un área de 50 mm x 50 mm. Véase la figura 3 a  
30 este respecto, que muestra un ejemplo de patrón de rotura.

El cesionario estableció la correlación entre las condiciones de calentamiento y la pérdida por templado templando térmicamente numerosos sustratos de 350 mm x 500 mm (vidrio flotado de 4 mm) en condiciones de horno constantes para superar el requisito de fragmentación según la norma EN 14179-1:2005. Se midió el patrón de  
35 rotura en varios sustratos sin calentamiento adicional para determinar la densidad de fragmentación inicial. Los sustratos restantes se calentaron a diversas temperaturas y duraciones (en pares apilados para simular VIG) antes de que se rompieran. Se tomó la razón de la densidad de fragmentación final con respecto a la inicial para representar la pérdida de temple inducida por un procedimiento de calentamiento dado. Los resultados, mostrados en la figura 4, demuestran que la pérdida de temple en el intervalo de condiciones sometidas a prueba se produce principalmente por la temperatura y en menor grado por el tiempo. Experimentos adicionales demostraron que pueden obtenerse VIG a partir de vidrio templado con suficiente esfuerzo de compresión residual para tolerar una pérdida de temple del 30% y todavía cumplir con los requisitos de fragmentación según la norma EN 14179-1: 2005. Los niveles más altos de temple generalmente dan como resultado problemas de planitud que dificultan la producción de un sello de borde continuo. Tal como se muestra en la figura 4, incluso las exposiciones al calor muy breves (< 5 minutos) están limitadas a una temperatura máxima de aproximadamente 375°C para cumplir con este requisito. Tal como se mencionó anteriormente, la unión por frita de vidrio se realiza normalmente en un procedimiento lento que, por tanto, requeriría una temperatura máxima mucho menor para cumplir con el requisito del vidrio de seguridad.

50 Una solución convencional para sellar sustratos de vidrio entre sí es usar una resina epoxídica. Sin embargo, en el caso de las unidades de VIG, las composiciones de resina epoxídica pueden ser insuficientes para mantener un sello en un vacío. Además, las resinas epoxídicas pueden ser susceptibles a factores ambientales que pueden reducir aún más su efectividad cuando se aplican a unidades de VIG.

55 Históricamente, se ha usado ampliamente frita a base de plomo para producir sellos herméticos en una variedad de productos, incluyendo los VIG; sin embargo, los productos que contienen plomo se están eliminando gradualmente debido a las consecuencias para la salud de la población. Por consiguiente, determinados países (por ejemplo, EE.UU. y al menos determinados países de la Unión Europea) pueden imponer requisitos estrictos sobre la cantidad de plomo que puede contener un producto dado. De hecho, algunos países (o clientes) actualmente pueden requerir  
60 productos completamente libres de plomo, mientras que otros se están moviendo en esta dirección.

Por tanto, se apreciará que existe una necesidad en la técnica de una técnica de procesamiento de sellos que no implique calentar todo el artículo que va a sellarse hasta alta(s) temperatura(s), y/o artículos realizados de tales maneras de ejemplo.

65 En determinados ejemplos de realización de esta invención, se proporciona un método de obtención de una unidad

de ventana de vidrio aislante al vacío (VIG) que comprende sustratos de vidrio primero y segundo, teniendo cada uno de dichos sustratos superficies principales primera y segunda. El método comprende aplicar un primer material de frita alrededor de bordes perimetrales de las primeras superficies principales de los sustratos primero y segundo; tratar térmicamente los sustratos primero y segundo con el primer material de frita sobre los mismos, alcanzando los sustratos primero y segundo una primera temperatura máxima; después de dicho tratamiento térmico, aplicar un segundo material de frita sobre el/los sustrato(s) primero y/o segundo de manera que, para cada sustrato sobre el que se aplica el segundo material de frita, el segundo material de frita se superpone al menos parcialmente al primer material de frita sobre el sustrato respectivo alrededor de los bordes periféricos del mismo, teniendo los materiales de frita primero y segundo composiciones diferentes; situar una pluralidad de separadores sobre la primera superficie del primer sustrato; juntar los sustratos primero y segundo de manera que las primeras superficies principales de los sustratos primero y segundo se orienten una hacia la otra, y de manera que se defina una cavidad entre ellas, obteniendo un subconjunto de unidad de VIG; calentar el subconjunto con el fin de fundir el segundo material de frita y humedecer el primer material de frita, realizándose el calentamiento de manera que los sustratos primero y segundo alcancen una segunda temperatura máxima que no sea superior a 400 grados C y que sea al menos 150 grados C menor que la primera temperatura máxima; después de dicho calentamiento del subconjunto, enfriar y/o dejar que el subconjunto se enfríe, formando un sello de borde entre los sustratos primero y segundo; evacuar la cavidad hasta una presión menor que la atmosférica a través de un puerto de bombeo; y sellar el puerto de bombeo obteniendo la unidad de VIG.

En determinados ejemplos de realización de esta invención, se proporciona un método de obtención de una unidad de ventana de vidrio aislante al vacío (VIG). El método comprende tener artículos primero y segundo, siendo cada uno de dichos artículos un sustrato de vidrio que tiene superficies principales primera y segunda y que tiene un primer material de frita fusionado sobre el mismo alrededor de bordes periféricos de la primera superficie principal como resultado de haberse tratado térmicamente con el sustrato respectivo; aplicar un segundo material de frita sobre el/los sustrato(s) primero y/o segundo de manera que, para cada sustrato sobre el que se aplica el segundo material de frita, el segundo material de frita se superpone al menos parcialmente al primer material de frita sobre el sustrato respectivo alrededor de los bordes periféricos del mismo, teniendo los materiales de frita primero y segundo composiciones diferentes; situar una pluralidad de separadores sobre la primera superficie del primer sustrato; juntar los sustratos primero y segundo de manera que las primeras superficies principales de los sustratos primero y segundo se orienten una hacia la otra, y de manera que se defina una cavidad entre ellas, obteniendo un subconjunto de unidad de VIG; calentar el subconjunto con el fin de fundir el segundo material de frita y humedecer el primer material de frita, realizándose el calentamiento de manera que los sustratos primero y segundo alcancen una segunda temperatura máxima que no sea superior a 400 grados C y que sea al menos 150 grados C menor que la primera temperatura máxima; después de dicho calentamiento del subconjunto, enfriar y/o dejar que el subconjunto se enfríe, formando un sello de borde entre los sustratos primero y segundo; evacuar la cavidad hasta una presión menor que la atmosférica a través de un puerto de bombeo; y sellar el puerto de bombeo obteniendo la unidad de VIG.

En determinados ejemplos de realización de esta invención, se proporciona una unidad de ventana de VIG, y comprende sustratos de vidrio primero y segundo separados sustancialmente paralelos. Al menos uno de los sustratos primero y segundo se trata térmicamente. Se disponen separadores entre los sustratos primero y segundo. Se proporciona un sello de borde alrededor de la periferia de los sustratos primero y/o segundo, y los sustratos primero y segundo, junto con el sello de borde, definen una cavidad entre ellos. Se evacua la cavidad hasta una presión menor que la atmosférica. El sello de borde es un sello hermético formado mediante el calentamiento a través de un procedimiento a baja temperatura durante una duración breve de un segundo material de frita que se intercala entre bandas de primeros materiales de frita fusionados con los sustratos primero y segundo durante un procedimiento a alta temperatura, realizándose el procedimiento a baja temperatura en relación con una segunda temperatura máxima de no más de 400 grados C y un tiempo de no más de 15 minutos a la segunda temperatura máxima, y realizándose el procedimiento a alta temperatura a una primera temperatura máxima que es al menos 150 grados C mayor que la segunda temperatura máxima.

En determinados ejemplos de realización de esta invención, se proporciona un kit que comprende materiales de frita primero y segundo para su uso en la formación de un sello de borde para una unidad de ventana de VIG. El primer material de frita comprende al menos el 65% de óxido de bismuto, en peso, pudiendo fusionarse el primer material de frita al vidrio cuando el vidrio alcanza una primera temperatura de 550 grados C o superior. El segundo material de frita comprende óxido de vanadio, óxido de bario y óxido de cinc, en cantidades que suman en total al menos el 65% en peso, estando estructurada la segunda frita para formar una unión con el primer material de frita en la obtención del sello de borde para la unidad de ventana de VIG. El segundo material de frita puede fundirse cuando el vidrio alcanza una segunda temperatura de no más de 400 grados C, y el primer material de frita puede humectarse a la segunda temperatura.

En determinados ejemplos de realización de esta invención, se proporciona un material de frita para su uso en la formación de un sello de borde para una unidad de ventana de VIG. El material de frita comprende al menos el 65% de óxido de bismuto y al menos el 2% de óxido de cinc, en peso, y la frita está diseñada para fusionarse al vidrio cuando el vidrio alcanza una primera temperatura de 550 grados C o superior, y además está diseñada para humedecer cuando el vidrio alcanza una segunda temperatura que es al menos 150 grados C menor que la primera

temperatura.

5 En determinados ejemplos de realización de esta invención, se proporciona un material de frita para su uso en la formación de un sello de borde para una unidad de ventana de VIG. El material de frita comprende el 45-67% en peso de óxido de vanadio, el 7-25% en peso de óxido de bario y el 4-17% en peso de óxido de cinc y está diseñado para poder fundirse cuando se mantiene una temperatura máxima no mayor de 360 grados C durante un tiempo de no más de 15 minutos (y también puede unirse potencialmente al material de frita en el párrafo anterior en estas y/o condiciones similares).

10 En determinados ejemplos de realización de esta invención, se proporciona un método de obtención de una unidad de ventana de VIG que comprende sustratos de vidrio primero y segundo, teniendo cada uno de dichos sustratos superficies principales primera y segunda. Se aplica un primer material de frita alrededor de bordes perimetrales de las primeras superficies principales de los sustratos primero y segundo. Se calientan los sustratos primero y segundo con el primer material de frita sobre los mismos, alcanzando los sustratos primero y segundo una primera temperatura máxima. Después de dicho tratamiento térmico, se aplica un segundo material de frita sobre el/los sustrato(s) primero y/o segundo de manera que, para cada sustrato sobre el que se aplica el segundo material de frita, el segundo material de frita se superpone al menos parcialmente al primer material de frita sobre el sustrato respectivo alrededor de los bordes periféricos del mismo. Los materiales de frita primero y segundo tienen composiciones diferentes. Se sitúan separadores sobre la primera superficie del primer sustrato. Se juntan los sustratos primero y segundo de manera que las primeras superficies principales de los sustratos primero y segundo se orienten una hacia la otra, y de manera que se defina una cavidad entre ellas, obteniendo un subconjunto de unidad de VIG. Se calienta el subconjunto con el fin de fundir el segundo material de frita y humedecer el primer material de frita, realizándose este calentamiento de manera que los sustratos primero y segundo alcancen una segunda temperatura máxima que no sea superior a 400 grados C y que sea al menos 150 grados C menor que la primera temperatura máxima. Después de dicho calentamiento del subconjunto, el subconjunto se enfría y/o se deja enfriar, formando un sello de borde entre los sustratos primero y segundo. Se evacua la cavidad hasta una presión menor que la atmosférica a través de un puerto de bombeo. Se sella el puerto de bombeo obteniendo la unidad de VIG. Se temple térmicamente al menos uno de los sustratos primero y segundo. La segunda temperatura máxima es suficientemente baja de modo que el/los sustrato(s) templado(s) mantenga(n) al menos aproximadamente el 70% de la resistencia al temple original después del calentamiento del subconjunto.

35 En determinados ejemplos de realización de esta invención, se proporciona un método de obtención de una unidad de ventana de VIG que comprende sustratos de vidrio primero y segundo, teniendo cada uno de dichos sustratos superficies principales primera y segunda. El segundo sustrato de vidrio tiene un orificio que facilita la evacuación. Se aplica un primer material de frita alrededor de bordes perimetrales de las primeras superficies principales de los sustratos primero y segundo, y en el área de sello del tubo sobre la segunda superficie principal del segundo sustrato. Se calientan los sustratos primero y segundo con el primer material de frita sobre los mismos, alcanzando los sustratos primero y segundo una primera temperatura máxima. Después de dicho tratamiento térmico, se aplica un segundo material de frita sobre el/los sustrato(s) primero y/o segundo de manera que, para cada sustrato sobre el que se aplica el segundo material de frita, el segundo material de frita se superpone al menos parcialmente al primer material de frita sobre el sustrato respectivo alrededor de los bordes periféricos del mismo. Los materiales de frita primero y segundo tienen composiciones diferentes. El primer material de frita también se aplica a un área de formación de sello en un tubo de bombeo, y entonces se calienta el tubo para fusionar el primer material de frita sobre el tubo. Se sitúan separadores sobre la primera superficie del primer sustrato. Se juntan los sustratos primero y segundo de manera que las primeras superficies principales de los sustratos primero y segundo se orienten una hacia la otra, y de manera que se defina una cavidad entre ellas, obteniendo un subconjunto de unidad de VIG. Se inserta el tubo de bombeo en el orificio de bombeo en el segundo sustrato y se aplica el segundo material de frita para superponer al menos parcialmente la primera frita en el área de sellado en el segundo sustrato y para superponer al menos parcialmente la primera frita sobre el tubo de bombeo. Se calienta el subconjunto con el fin de fundir el segundo material de frita y humedecer el primer material de frita, realizándose este calentamiento de manera que los sustratos primero y segundo alcancen una segunda temperatura máxima que no sea superior a 400 grados C y que sea al menos 150 grados C menor que la primera temperatura máxima. Después de dicho calentamiento del subconjunto, el subconjunto se enfría y/o se deja enfriar, formando un sello de borde entre los sustratos primero y segundo. Se evacua la cavidad hasta una presión menor que la atmosférica a través de un tubo de bombeo. Se sella el tubo de bombeo obteniendo la unidad de VIG. Se temple térmicamente al menos uno de los sustratos primero y segundo. La segunda temperatura máxima es suficientemente baja de modo que el/los sustrato(s) templado(s) mantenga(n) al menos aproximadamente el 70% de la resistencia al temple original después del calentamiento del subconjunto.

60 Un aspecto de determinados ejemplos de realización se refiere al uso de una capa de imprimación (por ejemplo, una primera frita) y una capa de sello (por ejemplo, una segunda frita, diferente de la primera frita) en el que la capa de imprimación y de sello tienen diferentes funciones y generalmente composiciones diferentes. Este ejemplo de aspecto es diferente de los enfoques en los que un solo material se calienta dos veces, opcionalmente con una segunda aplicación entre las etapas de calentamiento. Por tanto, se apreciará que las fritas primera y segunda comentadas en el presente documento pueden denominarse en determinados ejemplos de casos, frita de imprimación o capa de imprimación, y capa superior o capa de sello.

Las características, los aspectos, las ventajas y los ejemplos de realización descritos en el presente documento pueden combinarse para realizar aún más realizaciones.

5 **Breve descripción de los dibujos**

Estas y otras características y ventajas pueden entenderse mejor y de manera más completa haciendo referencia a la siguiente descripción detallada de realizaciones ilustrativas a modo de ejemplo conjuntamente con los dibujos, de los que:

- 10 la figura 1 es una vista en sección transversal de una unidad de IG al vacío convencional;
- la figura 2 es una vista en planta desde arriba del sustrato inferior, el sello de borde y los separadores de la unidad de IG al vacío de la figura 1 tomada a lo largo de la línea de sección ilustrada en la figura 1;
- 15 la figura 3 es una imagen que muestra un ejemplo de patrón de rotura;
- la figura 4 es un gráfico que muestra el efecto que pueden tener los perfiles de calentamiento sobre la pérdida de temple;
- 20 la figura 5 es una vista en sección transversal de una unidad de vidrio aislante al vacío (VIG) realizada según determinados ejemplos de realización; y
- 25 la figura 6 es un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento que puede usarse en la obtención de la VIG mostrada en la figura 5, según determinados ejemplos de realización.

**Descripción detallada de ejemplos de realización de la invención**

30 Determinados ejemplos de realización se refieren a unidades de vidrio aislante al vacío (VIG) dotadas de sellos de borde duraderos, y/o a métodos de obtención de las mismas. Más particularmente, determinados ejemplos de realización pueden realizarse aplicando una primera frita de "imprimación" sobre las superficies de los dos sustratos (por ejemplo, sustratos de vidrio) que se orientarán uno hacia el otro cuando se monte la unidad de VIG. La frita de imprimación puede aplicarse en los bordes periféricos de los sustratos, por ejemplo, en tiras generalmente circunferenciales, antes del tratamiento térmico (por ejemplo, termoendurecimiento y/o templado térmico). Después del tratamiento térmico, pero antes de la operación de caldeo del sello, se aplica una segunda frita de "sellado" diferente sobre una o ambas de las tiras de imprimación ahora caldeadas. La primera frita se selecciona para producir una unión mecánicamente fuerte y duradera a vidrio flotado o similar después del tratamiento térmico (tal como, por ejemplo, después de condiciones de templado típicas donde la temperatura del vidrio puede alcanzar o superar temperaturas de aproximadamente 600 grados C). La segunda frita se selecciona para fundirse y la primera frita se humedece a una temperatura suficientemente baja para conservar los efectos del tratamiento térmico en relación al vidrio (por ejemplo, para conservar el temple del vidrio). En determinados ejemplos de realización, la segunda frita se funde y la primera frita se humedece cuando el vidrio alcanza una temperatura que preferiblemente es de menos de 450 grados C, más preferiblemente menos de 400 grados C, y todavía más preferiblemente menos de o igual a aproximadamente 360 grados C. En algunos casos, la segunda frita se funde y la primera frita se humedece cuando el vidrio alcanza una temperatura de 300-360 grados C.

50 En determinados ejemplos de realización, la frita de imprimación comprende en su mayor parte óxido de bismuto, y la frita de sellado comprende en su mayor parte óxido de vanadio, óxido de bario y óxido de cinc. En determinados ejemplos de realización, puede decirse por tanto que la primera frita de imprimación es vidrio de soldadura a base de Bi, y puede decirse que la segunda frita de sellado es vidrio de sellado de VBZ. Las técnicas de determinados ejemplos de realización permiten ventajosamente la producción de una unidad de VIG templado que puede producirse con un sello hermético que es más fuerte que la resistencia cohesiva del vidrio flotado.

55 Con referencia ahora más particularmente a los dibujos, la figura 5 es una vista en sección transversal de una unidad de VIG realizada según determinados ejemplos de realización. La unidad de VIG mostrada en la figura 5 es similar a la mostrada y comentada anteriormente en relación con las figuras 1-2. Por ejemplo, al igual que la unidad de VIG mostrada y comentada anteriormente en relación con las figuras 1-2, la unidad de VIG de la figura 5 incluye sustratos 2 y 3 primero y segundo en una orientación separada sustancialmente paralela. Una pluralidad de separadores 5 ayudan a mantener esta relación, incluso evacuándose el hueco entre los sustratos 2 y 3 primero y segundo hasta una presión menor que la atmosférica.

65 La unidad de VIG de la figura 5 tiene un sello de borde compuesto por dos materiales de frita. Es decir, se aplica un primer material 15a, 15b de frita a las superficies interiores alrededor de los bordes periféricos de los sustratos 2 y 3 primero y segundo. Este primer material 15a, 15b de frita sirve como imprimación para el segundo material 17a de frita y puede resistir el tratamiento térmico (por ejemplo, termoendurecimiento y/o templado térmico). Dicho de otro modo, el primer material 15a, 15b de frita se fusiona bien a los sustratos, y permite que el segundo material 17a de

frita se fusione a él en lugar del vidrio. Esto permite usar diferentes composiciones de frita, teniendo cada composición de frita una temperatura de fusión diferente, por ejemplo, puede ser más difícil fusionar una frita a vidrio frente a fusionar una frita a otra frita.

5 Aunque la figura 5 es una imagen en sección transversal, se apreciará que el primer material 15a, 15b de frita y el segundo material 17a de frita pueden aplicarse en una tira básicamente circunferencial alrededor del/de los sustrato(s), en sus bordes sobre superficies interiores de los mismos. Es decir, el primer material 15a, 15b de frita puede aplicarse a los sustratos 2 y 3 primero y segundo, antes del tratamiento térmico, a través de serigrafía, impresión por chorro de tinta y/o cualquier otra técnica adecuada, en una tira básicamente circunferencial en sus  
10 bordes sobre superficies interiores de los mismos. Una vez que el primer material 15a, 15b de frita se caldea y se fusiona a los sustratos 2 y 3 primero y segundo a través del procedimiento de tratamiento térmico, el segundo material 17a de frita puede disponerse de una manera al menos parcialmente superpuesta sobre uno o ambos de los sustratos, sobre y en contacto con el primer material 15a, 15b de frita ahora caldeado, por ejemplo, de manera que también se proporciona en una tira básicamente circunferencial en el borde/los bordes sobre la(s) superficie(s)  
15 interior(es) del mismo/de los mismos.

También puede usarse el enfoque de doble frita para el sello de borde en relación con el tubo 8 de bombeo. Por ejemplo, tal como se indicó anteriormente, puede perforarse un orificio en uno de los sustratos para albergar el tubo 8 de bombeo. En el ejemplo de la figura 5, el tubo 8 de bombeo se muestra en el segundo sustrato 3, aunque otros ejemplos de realización pueden ubicar el tubo en el primer sustrato 2, en el sello de borde, o en otro lugar. En cualquier caso, la superficie interior del orificio tiene el primer material 15c de frita de imprimación aplicado a la misma, y de manera similar, el propio tubo 8 de bombeo también puede tener el primer material 15d de frita de imprimación aplicado al mismo. El tubo 8 puede unirse a las superficies interiores del orificio, por ejemplo, fusionando el segundo material 17b de frita al primer material 15c de frita de imprimación aplicado a la superficie interior del orificio en el segundo sustrato 3, y a la superficie exterior del propio tubo 8.  
20  
25

Una vez que el tubo 8 se fusiona al segundo sustrato 3, la cavidad 19 puede evacuarse al menos parcialmente. Puede "cerrarse la punta" del tubo 8 (por ejemplo, usando un láser o similar) para sellarlo, manteniendo de ese modo el vacío al menos parcial en la cavidad 19.  
30

Aunque los materiales de frita primero y segundo se muestran como una "intercalación" (por ejemplo, un apilamiento de capas con 15a/17a/15b en el perímetro de la unidad de VIG), se apreciará que puede haber entremezclado entre las capas y la superficie del sustrato en algunos casos. Por ejemplo, en algunos casos, la calidad del sello hermético puede ser mejor con entremezclado aumentado de los materiales 15a/17a/15b de frita, además del área que une el primer material 15a y 15b de frita a los sustratos 2, 3. Pueden aplicarse comentarios similares con respecto a la frita proporcionada alrededor del tubo 8 de bombeo.  
35

Los inventores han observado que puede producirse un sello inesperadamente fuerte y duradero en un VIG, a una temperatura de sellado suficientemente baja como para conservar el temple en el vidrio, mediante el uso de vidrio de soldadura a base de Bi como primera frita de imprimación y una frita a base de VBZ como segunda frita de sellado, al menos en determinados ejemplos de realización. Por el contrario, los inventores han observado que mediante el uso de una frita a base de Bi como la primera y como la segunda frita se requiere el calentamiento del vidrio VIG hasta más de 360 grados C para producir un sello hermético (dando como resultado la pérdida inaceptable de temple), mientras que mediante el uso de una frita a base de VBZ como la primera y como la segunda frita a menudo puede darse como resultado un fallo de sello retardado atribuible potencialmente a una unión deficiente o inestable a los sustratos de vidrio VIG.  
40  
45

La figura 6 es un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento que puede usarse para obtener el VIG mostrado en la figura 5, según determinados ejemplos de realización. Se apreciará que las etapas mostradas en la figura 6 pueden realizarse en cualquier orden adecuado, incluyendo órdenes paralelos parciales (por ejemplo, cuando se trata de las etapas S23a a S27a), y el ejemplo de orden específico no debe considerarse limitativo a menos que se reivindique específicamente. La etapa S21 en la figura 6 incluye que puede tener lugar un procesamiento previo opcional. El procesamiento previo opcional puede incluir varias opciones diferentes tales como, por ejemplo, cortar hojas al tamaño deseado, realizar unión de borde, aplicar recubrimientos de baja emisividad y/u otros, eliminar el borde de tales recubrimientos, perforar uno o más receptáculos adecuados para albergar material(es) del material absorbente, perforar el orificio y el receptáculo opcional que alberga el tubo de bombeo; aplicar frita al orificio si va a ubicarse el tubo de bombeo, operaciones de limpieza y/o lavado (por ejemplo, con agua DI, incineración con plasma, etc.), y/o similares.  
50  
55

En la etapa S23, el primer material de frita se aplica al perímetro de los sustratos y alrededor del orificio de bombeo (por ejemplo, en el segundo sustrato). Tal como se indicó anteriormente, la primera frita de imprimación puede ser a base de bismuto en determinados ejemplos de realización. En la etapa S25, se tratan térmicamente los sustratos con el primer material de frita sobre los mismos (por ejemplo, termoendurecidos y/o templados térmicamente). Esto puede fusionar el material de imprimación al sustrato en perímetro deseado, un patrón generalmente circunferencial. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo usando cualquier horno adecuado o similar. Los sustratos, una vez tratados térmicamente, pueden enfriarse y/o dejarse enfriar, tal como se indica en la etapa S27.  
60  
65

5 En la etapa S23a, el primer material de fritas se aplica al tubo de bombeo. Tal como se indicó anteriormente, la primera fritas de imprimación puede ser a base de bismuto en determinados ejemplos de realización. En la etapa S25a, el tubo de bombeo con el primer material de fritas sobre el mismo se calienta para fusionar la primera fritas sobre la superficie del tubo de bombeo. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo usando cualquier horno adecuado o similar. El tubo de bombeo, una vez tratado térmicamente, puede enfriarse y/o dejarse enfriar, tal como se indica en la etapa S27a.

10 Se apreciará que opcionalmente pueden aplicarse recubrimientos que no pueden tratarse térmicamente, después del tratamiento térmico. Por ejemplo, aunque hay determinados recubrimientos bajo emisivos que pueden tratarse térmicamente, otros recubrimientos bajo emisivos no pueden tratarse térmicamente. También pueden aplicarse recubrimientos antirreflectantes y/u otros, por ejemplo, usando pulverización catódica, productos químicos por vía húmeda y/u otras técnicas. También pueden serigrafarse o formarse de otro modo sobre los mismos patrones decorativos y/u otros.

15 En la etapa S29, se aplica el segundo material de fritas alrededor del perímetro del sustrato, por ejemplo, de modo que se superpone al menos parcialmente a la primera fritas caldeada. Tal como se indicó anteriormente, la segunda fritas puede ser una fritas a base de VBZ en determinados ejemplos de realización.

20 Se colocan pilares de soporte sobre uno de los sustratos en la etapa S31. Opcionalmente se aplica un material absorbente en el/los receptáculo(s), como un recubrimiento de protección sobre uno o ambos sustratos, y/o similar, en la etapa S33.

25 Los sustratos se disponen juntos en la etapa S35, por ejemplo, bajando el segundo sustrato sobre el otro sustrato que está soportando los pilares, etc., de manera que el segundo material de fritas se superpone a las primeras áreas de fritas en los perímetros de ambos sustratos. En la etapa S37, el tubo de bombeo con el primer material de fritas fusionado se coloca en el orificio de bombeo en el segundo sustrato, y se aplica el segundo material de fritas y/o se aplica previamente para superponerse al menos parcialmente a las primeras áreas de fritas en el orificio en el segundo sustrato, por ejemplo, sobre el segundo sustrato y/o sobre el tubo. El conjunto se calienta en la etapa S39, lo que ayuda a fundir el segundo material de fritas y a humedecer el primer material de fritas. Preferiblemente, la temperatura máxima alcanzada por el vidrio es de no más de 450 grados C (más preferiblemente no más de 400 grados C, y todavía más preferiblemente no más de 360 grados C), y el tiempo a esa temperatura máxima preferiblemente es de menos de 30 minutos, más preferiblemente menos de 15 minutos, y todavía más preferiblemente menos de 10 minutos (y en ocasiones solo de 3-7 minutos). Pese al tiempo y la temperatura bajas, la composición de material de la segunda fritas es de manera que la segunda fritas pueda fundirse y que la primera fritas se humedezca.

35 Esta operación de sellado puede realizarse en relación con un horno que tiene capacidades de calentamiento selectivo, por ejemplo, una fuente de energía de calentamiento que calienta la primera y/o segunda fritas más rápido que el vidrio flotado en el VIG. Un ejemplo de energía térmica selectiva es luz infrarroja de onda corta (SWIR). El uso de calentamiento selectivo hace que las fritas primera y segunda se calienten, y por tanto que alcancen una temperatura máxima superior, más rápido que el vidrio.

40 Además, tal como se indicó anteriormente, la primera fritas se selecciona para producir una unión mecánicamente fuerte y firme al vidrio flotado (por ejemplo, después de las condiciones típicas de tratamiento térmico, tales como las asociadas con el templado, donde la temperatura del vidrio alcanza al menos aproximadamente 600 grados C). Por el contrario, la segunda fritas se selecciona de manera que se funde y la primera fritas se humedece a una temperatura suficientemente baja (por ejemplo, una temperatura donde el vidrio alcanza no más de 360 grados C) para conservar el temple en, y/u otras características de termoendurecimiento, del vidrio.

50 Con referencia una vez más a la figura 6, el conjunto puede enfriarse y/o dejarse enfriar, en la etapa S41. Opcionalmente puede aplicarse presión estática o dinámica al conjunto, por ejemplo, al menos alrededor de los bordes, donde se ubica la fritas, para ayudar a garantizar un buen contacto durante la solidificación de la fritas, etc.

55 En la etapa S43, se evacua la cavidad hasta una presión menor que la atmosférica, por ejemplo, extrayendo el aire a través del tubo de bombeo. Una presión objetivo puede estar en o cerca del vacío, y preferiblemente es de menos de 0,1 Pa. Cabe señalar que la cavidad puede limpiarse en relación con técnicas de evacuación potenciadas por plasma y una rejilla o matriz de plasma estática, por ejemplo, tal como se expone en la publicación estadounidense n.º 2012/0304696. También pueden usarse técnicas de limpieza con ozono, por ejemplo, tal como se comenta en la publicación estadounidense n.º 2013/0292000.

60 El tubo se sella en la etapa S45. Esto puede realizarse usando las técnicas de cierre del tubo de bombeo descritas en relación con las publicaciones estadounidenses n.ºs 2013/0153550 y/o 2013/0153551, y/o la publicación estadounidense n.º 2014/0087099, presentada el 27 de septiembre 2012. El/los material(es) absorbente(s) pueden activarse en la etapa S47, según sea apropiado. Los materiales del material absorbente y las técnicas de activación se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos estadounidenses 2014/0037869; 2014/0034218; 2014/0037870, presentados cada uno el 31 de julio de 2012.



5 El tubo de bombeo puede tener una tapa protectora opcional aplicada sobre él, por ejemplo, tal como se muestra en la etapa S49. Hay una variedad de técnicas que pueden usarse para proteger el tubo de bombeo y que pueden usarse en relación con determinados ejemplos de realización. Véanse, por ejemplo, las publicaciones estadounidenses n.ºs 2013/0074445, 2013/0302542, 2013/0305785, 2013/0306222 y 2013/0309425.

10 En la siguiente tabla se muestra un ejemplo de composición de la primera frita de imprimación. Se apreciará que pueden usarse otros materiales junto a, o en lugar de, los mostrados a continuación, y que los ejemplos de porcentajes en peso pueden ser diferentes en realizaciones alternativas. Aunque se muestran determinadas estequiometrías para los ejemplos de materiales, estas y/u otras estequiometrías pueden estar presentes en diferentes ejemplos de realización.

Material	Preferido (% en peso)	Más preferido (% en peso)
Óxido de bismuto (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	55 - 95	70 - 80
Óxido de cinc (ZnO)	2 - 20	2 - 7
Óxido de silicio (SiO <sub>2</sub> )	0 - 15	5 - 15
Óxido de aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0 - 15	2 - 7
Óxido de magnesio (MgO)	0 - 10	0 - 5
Óxido de cromo (III) (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0 - 10	0 - 5
Óxido de hierro (III) (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0 - 10	0 - 5
Óxido de cobalto (CoO)	0 - 10	0 - 5
Óxido de sodio (Na <sub>2</sub> O)	0 - 10	0 - 5
Óxido de manganeso (II) (MnO)	0 - 10	0 - 5
Óxido de bario (BaO)	0 - 10	0 - 5

15 En la siguiente tabla se muestra un ejemplo de composición de la segunda frita de sellado. Se apreciará que pueden usarse otros materiales junto a, o en lugar de, los mostrados a continuación, y que los ejemplos de porcentajes en peso pueden ser diferentes en realizaciones alternativas. Aunque se muestran determinadas estequiometrías para los ejemplos de materiales, estas y/u otras estequiometrías pueden estar presentes en diferentes ejemplos de realización.

Material	Preferido (% en peso)	Más Preferido (% en peso)	Ejemplo (% en peso)
Óxido de vanadio (V) (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	40 - 70	45 - 67	52
Óxido de bario (BaO)	5 - 30	7 - 25	23
Óxido de cinc (ZnO)	2 - 20	4 - 17	10
Óxido de telurio (TeO)	0 - 15	0 - 13	3
Óxido de molibdeno (IV) (MoO <sub>3</sub> )	0 - 15	0 - 13	4
Óxido de tántalo (V) (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0 - 15	0 - 13	5
Óxido de niobio (V) (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0 - 15	0 - 13	3

20 La primera frita puede comprender además el 2-7% en peso de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en determinados ejemplos de realización. El ejemplo de composiciones de frita proporcionado anteriormente enumera varios materiales con intervalos de porcentaje en peso que incluyen el 0% en peso. En determinados ejemplos de realización, las fritas pueden incluir pequeñas cantidades de estos y/u otros materiales tales como, por ejemplo, hasta aproximadamente el 0,25% en peso, en al menos algunos casos.

30 Cuando se dispone una frita o material de sellado sobre un sustrato, el coeficiente de expansión térmica (CTE) del material de sellado puede ser diferente al del sustrato subyacente. Esto puede crear un desajuste de CTE entre los dos materiales. En tales situaciones, a medida que la temperatura del sustrato subyacente y el material de sellado aumenta/disminuye, los materiales pueden expandirse/contraerse respectivamente a diferentes velocidades. Esto puede producir problemas estructurales en un producto en el que se dispone el material de sellado (por ejemplo, unido o adherido) contra un sustrato. Por ejemplo, el material de sellado puede terminar deslaminándose del sustrato subyacente y hacer que el producto falle (por ejemplo, cuando el VIG pierde vacío). Dado que no es deseable un fallo de este tipo, puede añadirse un relleno con CTE a los materiales de frita comentados anteriormente, por ejemplo, para ajustar su velocidad de expansión para acercarla (o ajustarla) a la del sustrato subyacente.

40 A este respecto, una o ambas de las fritas primera y segunda pueden incluir rellenos refractarios con coeficientes de expansión bajos o negativos en cantidades apropiadas para reducir las diferencias de expansión térmica entre el sello y el vidrio, por ejemplo, cuando el imprimador se fusiona al vidrio, cuando se forma el sello, en el estado final, etc. Esto puede ayudar a mejorar la unión, la humectación del vidrio y/u otras propiedades.

Un material de relleno convencional con CTE que puede usarse con determinados ejemplos de materiales de frita puede ser titanato de plomo. Sin embargo, tal como se comentó anteriormente, el uso de plomo como relleno de

CTE puede ser comercialmente inviable. Por consiguiente, en algunos casos puede ser deseable un material de relleno con CTE no basado en plomo. En determinados ejemplos de realización, el material de relleno con CTE puede mezclarse en forma de polvo (por ejemplo, sílice esférica - burbujas de vacío) o microesferas con un material de fritada para formar un material de sellado que se usa en uno o más sustrato(s). Los ejemplos de burbujas de vidrio incluyen las burbujas de vidrio de tipo K37, S60, S60 H e IM30K, disponibles comercialmente de la empresa 3M. Tal como se apreciará, cuanto mayor sea el tamaño de burbuja, más débil mecánicamente será el vidrio (por ejemplo, tal como se muestra en la resistencia al aplastamiento), y en algunos casos, aumentar la razón de volumen de la burbuja de vidrio con respecto al material de fritada puede reducir la cantidad de deslaminación del material de sellado de un sustrato.

En determinados ejemplos de realización, puede usarse un relleno con CTE que es a base de molibdeno (Mo). El molibdeno puede tener un CTE lineal en ppm de aproximadamente 4,8. En determinados ejemplos de realización, pueden usarse formas con un tamaño de menos de aproximadamente 150 de malla o más, incluso menos de aproximadamente 170 de malla con determinados ejemplos de materiales de fritada de VBZ de ejemplo. Pueden obtenerse materiales adecuados de, por ejemplo, H.C. Starck y/o Alfa Aesar (una empresa de Johnson Matthey). Determinados ejemplos de relleno con CTE pueden tener esferas en un intervalo de tamaño de entre aproximadamente 60 y 100 micrómetros, más preferiblemente entre aproximadamente 70 y 90 micrómetros o, por ejemplo, aproximadamente 80 micrómetros de diámetro de esfera o tamaño de distancia principal. También puede usarse el relleno con cordierita con CTE --  $2(\text{MgO})-2(\text{Al}_2\text{O}_3)-5(\text{SiO}_2)$  en determinados ejemplos de realización.

Con respecto a los elementos de ajuste de CTE en las fritadas de determinados ejemplos de realización, algunos casos pueden implicar entre el 80% y el 100% de los tamaños de esfera identificado anteriores, estando el resto de las partículas y/o esferas fuera de tal tamaño de esfera (por ejemplo, esferas/partículas que son mayores de 100 micrómetros o partículas/esferas de menos de 60 micrómetros). Adicionalmente, no todas las "esferas" pueden estar conformadas de manera perfectamente esférica. Por ejemplo, algunas "esferas" pueden estar conformadas de manera parcial o sustancialmente esférica (por ejemplo, de forma oblonga o de forma irregularmente esférica). Por tanto, las partículas que se usan en determinados rellenos con CTE pueden ser "sustancialmente" esféricas. Por ejemplo, más de la mitad o el 60% de los objetos en un material de relleno con CTE dado pueden ser "sustancialmente" esféricos, más preferiblemente al menos el 80%, e incluso más preferiblemente al menos el 95%. En determinados casos, un porcentaje de elementos conformados de manera esférica en un relleno con CTE que están dentro de un intervalo de 60 a 100 micrómetros puede comprender al menos el 90% en volumen del relleno con CTE, más preferiblemente al menos el 95%, e incluso más preferiblemente al menos el 98%.

En determinados casos, la química de superficie de las esferas (u otras formas) puede modificarse para mejorar las propiedades de ajuste de CTE y/o la resistencia mecánica de las esferas (por ejemplo, para resistir la tensión de un artículo de VIG).

En determinados ejemplos de realización, pueden usarse los siguientes materiales conjuntamente con un material de fritada para el ajuste de CTE de la fritada con un sustrato de vidrio:  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$  (por ejemplo, pirofosfato de cobre hidratado);  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (por ejemplo, pirofosfato de magnesio);  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  (por ejemplo, pirofosfato de estaño – compatibilidad mejorada con adiciones inferiores (por ejemplo, 0,2-0,5 g por 2,5 g de material de fritada)); W (polvo de tungsteno – compatibilidad mejorada con materiales de fritada a altos niveles de adición (por ejemplo, de 1 a 1,5 g por 2,5 g de material de fritada)); 65:35% en peso de Fe/Ni (por ejemplo, aleación Invar – compatibilidad mejorada con materiales de fritada a niveles de adición superiores (por ejemplo, 0,6-0,8 g por 2,5 g de material de fritada)). Tales materiales (por ejemplo, Invar) pueden ser de forma esférica como el material de molibdeno comentado anteriormente. Además, determinados materiales (por ejemplo, Invar) pueden tener un CTE disminuido (1,2 ppm) y por tanto pueden reducir el peso adicional añadido a una fritada para obtener un ajuste de CTE. En determinados casos, pueden usarse rellenos cerámicos que son de forma esférica (o de forma sustancialmente esférica). En determinados ejemplos de realización, puede usarse cuarzo. El cuarzo puede proporcionarse en forma de las esferas descritas en el presente documento. Dado que el CTE del cuarzo es de aproximadamente 0,6, puede ser necesario menos material que otros materiales descritos en el presente documento para obtener un ajuste de CTE frente a un sustrato dado. Un aspecto de determinados ejemplos de realización se refiere a un relleno que es inerte y que no reacciona con el vidrio de fritada fundido durante el caldeo y/u otros procesos a alta temperatura. En determinados ejemplos de realización, el polvo de tungstenato de circonio (por ejemplo, óxido de tungsteno y circonio o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ) puede proporcionar un ajuste de CTE aceptable para determinados ejemplos de materiales de fritada con un vidrio flotado de cal sodada (por ejemplo, con un CTE lineal para vidrio que es de entre aproximadamente 7,0-11,0 ppm).

En determinados ejemplos de realización las esferas de molibdeno pueden combinarse con burbujas de vidrio (por ejemplo, otras partículas). Por ejemplo, puede usarse 0,3-0,5 g en peso de esferas de molibdeno combinadas con 0,2-0,3 g en peso de IM30K o entre 0,15-0,35 en peso de  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  y 0,2-0,3 g de IM30K según determinados ejemplos de realización. En determinados ejemplos de realización, dos o más de los rellenos con CTE comentados pueden combinarse para formar un material de relleno con CTE combinado.

Aunque se han descrito determinados ejemplos de realización relacionados con rellenos con CTE esféricos o generalmente esféricos, pueden usarse otras formas en lugar de o junto con tales formas. Por ejemplo, pueden

usarse partículas en forma de balón de fútbol, en forma de ojo, cilíndricas, alargadas, en forma de bigote y/o de otro tipo. Tales formas pueden ser simétricas y/o curvadas de manera simétrica en algunos ejemplos de casos. En determinados ejemplos de realización, pueden usarse estas formas con tamaños de distancias principales de, por ejemplo, 60-100 micrómetros. Además, debe entenderse que puede haber alguna variación en un material de tamaño y/o forma particular. Sin embargo, en total, las distribuciones de material deben tener generalmente los tamaños/formas especificados.

En determinados ejemplos de realización, el CTE de un material de fritas que incluye un relleno con CTE a modo de ejemplo puede estar dentro de aproximadamente el 15% del CTE de un sustrato, más preferiblemente dentro de aproximadamente el 10%, incluso más preferiblemente dentro de aproximadamente el 5%, e incluso más preferiblemente dentro de aproximadamente el 3%. Por ejemplo, se sabe que el vidrio tiene un CTE de 8,6 ppm, por ejemplo, por encima de un intervalo de temperatura de aproximadamente 25-300 grados C. Sería deseable proporcionar un material de relleno con CTE que sea de menos de o igual a este valor. Por ejemplo, sería deseable un CTE de 8,0 ppm por encima del mismo intervalo o similar. Si se hace así, se mantendrá el vidrio en un estado de compresión, que es deseable.

Los materiales de fritas pueden incluir en ocasiones agentes aglutinantes que se usan, por ejemplo, para facilitar la unión de los diversos materiales que constituyen la fritas. Sin embargo, en determinados casos, los materiales usados en una fritas pueden tener una temperatura de fusión que es menor que el punto de abrasamiento para un aglutinante que se usa en la fritas. En tales situaciones, el quemado incompleto de un aglutinante puede dar lugar a un sello de fritas poroso, unión reducida de la fritas al vidrio debido a, por ejemplo, contaminación por carbono en la fritas, u otras características que pueden ser indeseables para sellos a base de fritas. Por tanto, determinados ejemplos de realización pueden incluir fritas con agentes aglutinantes deseables que se queman con el tratamiento térmico y las posteriores operaciones de caldeo. Los ejemplos de aglutinante incluyen aglutinantes a base de: un aglutinante de polímero de metilcelulosa (por ejemplo, un polímero de 400 cps de peso molecular en agua DI, que el cesionario ha encontrado que tiene una temperatura de abrasamiento de alrededor de 320-380 grados C); un aglutinante de carbonato de polietileno, por ejemplo,  $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2]_n$  o  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$  (por ejemplo, QPAC® 25 disponible comercialmente de Empower Materials Inc.), un aglutinante de carbonato de polipropileno, por ejemplo,  $[\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OCO}_2]_n$  o  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$  (por ejemplo, QPAC® 40 disponible comercialmente de Empower Materials Inc., que el cesionario ha encontrado que tiene una temperatura de abrasamiento de alrededor de 250-275 grados C); y/o similar.

Uno o ambos de los sustratos primero y segundo puede templarse térmicamente en determinados ejemplos de realización y, en tales casos, la operación/las operaciones de calentamiento puede(n) realizarse en relación con una temperatura máxima (o temperaturas máximas) suficientemente baja(s) de modo que los sustratos templados primero y segundo mantengan al menos aproximadamente el 50% de su resistencia al temple original después de completarse el calentamiento (por ejemplo, una vez que se obtiene la unidad de VIG), más preferiblemente al menos aproximadamente el 60% de su resistencia al temple original después de completarse el calentamiento, todavía más preferiblemente al menos aproximadamente el 70% de su resistencia al temple original después de completarse el calentamiento, y en ocasiones el 80-90% o más de su resistencia al temple original después de completarse el calentamiento.

El sello superior del VIG templado producido mediante las técnicas expuestas en el presente documento se identificó al intentar separar los VIG sellados. Las hojas no podían separarse sin romper una o ambas, y cuando la fractura era paralela al sello, se encontró que se producía en el vidrio y no en el sello ni en la superficie de contacto del sello con el vidrio. Dicho de otro modo, tanto la unión del sello al vidrio como la resistencia cohesiva del sello superaron la resistencia del vidrio en tales muestras. En este experimento, se usó vidrio recocido, pero el proceso de calentamiento se ajustó a las condiciones de conservación del temple. La repetición de los experimentos usando vidrio templado produjo patrones de rotura ajustados, verificando la conservación del estado templado, etc.

En determinados ejemplos de realización, una o ambas fritas pueden estar "libres de plomo". Por ejemplo, en determinados ejemplos de realización, no se usará plomo en la obtención de las fritas de base, y sólo podrían ser posibles cantidades traza (por ejemplo, de las materias primas y/o las herramientas usadas). Los ejemplos de materiales enumerados anteriormente tienden a estar disponibles sin ninguna cantidad detectable de plomo como contaminante. Por tanto, se apreciará que determinadas composiciones "libres de plomo" pueden tener solo cantidades muy pequeñas de plomo en ellas, por ejemplo, menos de 1-3 ppm de plomo.

Determinados ejemplos de realización pueden usar los ejemplos de fritas dados a conocer en la publicación estadounidense n.º 2012/03080747, presentada el 25 de mayo de 2012 en lugar de, o junto con, algunos de los ejemplos de fritas dados a conocer en el presente documento.

Los términos "tratamiento térmico" y "tratar térmicamente", tal como se usan en el presente documento significan calentar el artículo hasta una temperatura suficiente para lograr el templado térmico y/o el termoendurecimiento del artículo que incluye vidrio. Esta definición incluye, por ejemplo, calentar un artículo recubierto en un horno a baja o alta temperatura a una temperatura de al menos aproximadamente 550 grados C, más preferiblemente al menos

aproximadamente 580 grados C, más preferiblemente al menos aproximadamente 600 grados C, más preferiblemente al menos aproximadamente 620 grados C, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 650 grados C durante un periodo suficiente para permitir el templado y/o termoendurecimiento. Esto puede ser durante al menos aproximadamente dos minutos, hasta aproximadamente 10 minutos, hasta 15 minutos, etc., en determinados ejemplos de realización.

Cabe señalar que las unidades de VIG pueden usarse en varias aplicaciones diferentes incluyendo, por ejemplo, aplicaciones de ventanas para residencias y/o comercios, etc. Uno o ambos sustratos de la unidad de VIG puede tratarse térmicamente (por ejemplo, mediante termoendurecido y/o templado térmico) en diferentes ejemplos de realización.

Aunque se han descrito determinados ejemplos de realización en relación con unidades de VIG, se apreciará que los ejemplos de técnicas descritos en el presente documento pueden incluir uno o más sustratos formados a partir de un material distinto de vidrio. Dicho de otro modo, dado que los ejemplos de técnicas en el presente documento pueden formar sellos herméticos con tiempos y temperaturas de procesamiento bajos, se posibilita usar materiales de sustrato alternativos tales como, por ejemplo, plásticos, plexiglás, etc. Tal como se mencionó anteriormente, tales materiales pueden usarse como uno o ambos sustratos en una unidad de panel aislante al vacío (VIP) o similar. En tales unidades de VIP puede usarse cualquiera o la totalidad de las características, los aspectos, las técnicas, las configuraciones, etc., tal como se describió anteriormente. Además, se apreciará que los ejemplos de unidades de VIG y VIP en el presente documento pueden laminarse a otro sustrato en determinados ejemplos de realización.

Los términos “periférico” y “borde” usados en el presente documento en relación con sellos, por ejemplo, no significan que el/los sello(s) y/u otro(s) elemento(s) se ubique(n) en la periferia o el borde absoluto de la unidad, sino que en cambio significan que el/los sello(s) y/u otro(s) elemento(s) se ubica(n) al menos parcialmente en o cerca de (por ejemplo, dentro de aproximadamente dos pulgadas de) un borde de al menos uno sustrato de la unidad. Asimismo, “borde”, tal como se usa en el presente documento no se limita al borde absoluto de un sustrato de vidrio, sino que también puede incluir un área en o cerca de (por ejemplo, dentro de aproximadamente dos pulgadas) un borde absoluto del/de los sustrato(s).

Tal como se usa en el presente documento, no debe interpretarse que los términos “sobre”, “soportado por” y similares significan que dos elementos son directamente adyacentes entre sí a menos que se indique explícitamente. Dicho de otro modo, puede decirse que una primera capa está “sobre” o “soportada por” una segunda capa, aunque haya una o más capas entre ellas.

En determinados ejemplos de realización, se proporciona un kit que comprende materiales de fritas primero y segundo para su uso en la formación de un sello de borde para una unidad de ventana de VIG. El primer material de fritas comprende al menos el 65% de óxido de bismuto, en peso, pudiendo fusionarse el primer material de fritas al vidrio cuando el vidrio alcanza una primera temperatura de 550 grados C o superior. El segundo material de fritas comprende óxido de vanadio, óxido de bario y óxido de cinc, en cantidades que suman en total al menos el 65% en peso, estando estructurada la segunda fritas para formar una unión con el primer material de fritas en la obtención del sello de borde para la unidad de ventana de VIG y pudiendo fundirse cuando el vidrio alcanza una segunda temperatura de no más de 400 grados C, pudiendo humectarse el primer material de fritas a la segunda temperatura.

Además de las características del párrafo anterior, en determinados ejemplos de realización, el primer material de fritas puede comprender además al menos el 2% de óxido de cinc, en peso.

Además de las características de cualquiera de los dos párrafos anteriores, en determinados ejemplos de realización, el primer material de fritas puede comprender el 70-80% en peso de óxido de bismuto, el 2-7% en peso de óxido de cinc, el 5-15% en peso de óxido de silicio, el 2-7% en peso de óxido de aluminio, el 0-5% de óxido de magnesio, el 0-5% de óxido de cromo, el 0-5% de óxido de hierro, el 0-5% de óxido de cobalto, el 0-5% de óxido de sodio, el 0-5% de óxido de manganeso y el 0-5% de óxido de bario.

Además de las características de cualquiera de los tres párrafos anteriores, en determinados ejemplos de realización, el segundo material de fritas puede comprender el 45-67% en peso de óxido de vanadio, el 7-25% en peso de óxido de bario y el 4-17% en peso de óxido de cinc.

Además de las características del párrafo anterior, en determinados ejemplos de realización, el segundo material de fritas puede comprender además el 0-13% en peso de óxido de telurio, el 0-13% en peso de óxido de molibdeno, el 0-13% en peso de óxido de tántalo y el 0-13% en peso de óxido de niobio, y al menos uno del óxido de telurio, el óxido de molibdeno, el óxido de tántalo y el óxido de niobio pueden proporcionarse a al menos el 0,25% en peso.

Además de las características de cualquiera de los cuatro párrafos anteriores, en determinados ejemplos de realización, el segundo material de fritas puede comprender el 45-67% en peso de óxido de vanadio, el 7-25% en peso de óxido de bario y el 4-17% en peso de óxido de cinc.

Además de las características del párrafo anterior, en determinados ejemplos de realización, el segundo material de

frita puede comprender además el 0-13% en peso de óxido de telurio, el 0-13% en peso de óxido de molibdeno, el 0-13% en peso de óxido de tántalo y el 0-13% en peso de óxido de niobio, y al menos uno del óxido de telurio, el óxido de molibdeno, el óxido de tántalo y el óxido de niobio pueden proporcionarse a al menos el 0,25% en peso.

5 Además de las características de cualquiera de los siete párrafos anteriores, en determinados ejemplos de realización, el/los material(es) de frita primero y/o segundo puede(n) comprender material de relleno con CTE, disminuyendo el material de relleno con CTE el CTE del mismo cuando se introduce en el mismo.

10 Además de las características de cualquiera de los ocho párrafos anteriores, en determinados ejemplos de realización, los materiales de frita primero y/o segundo pueden estar libres de plomo.

Además de las características de cualquiera de los nueve párrafos anteriores, en determinados ejemplos de realización, los materiales de frita primero y/o segundo pueden contener menos de 1 ppm de plomo.

15 Además de las características de cualquiera de los 10 párrafos anteriores, en determinados ejemplos de realización, el primer material de frita puede ser un material de frita de imprimación y el segundo material de frita puede ser un material de frita de sellado.

20 Además de las características de cualquiera de los 11 párrafos anteriores, en determinados ejemplos de realización, el primer material de frita y los segundos materiales de frita también pueden usarse en la formación de un sello entre un tubo de bombeo de una unidad de VIG y una superficie interior de un orificio formado en un sustrato de la unidad de VIG en el que se ubica el tubo de bombeo.

25 Además de las características de cualquiera de los 12 párrafos anteriores, en determinados ejemplos de realización, pueden incluirse además en el kit sustratos de vidrio primero y segundo para sellarse herméticamente entre sí usando la primera frita como frita de imprimación y la segunda frita como frita de sellado.

30 En determinados ejemplos de realización, se proporciona un método de obtención de una unidad de ventana de VIG. El método puede comprender tener el kit del párrafo anterior; y sellar entre sí los sustratos de vidrio primero y segundo, así como un tubo de bombeo y uno de dichos sustratos, usando los materiales de frita primero y segundo.

35 En determinados ejemplos de realización, se proporciona un material de frita para su uso en la formación tanto de un sello de borde como de un sello de puerto de bombeo para una unidad de ventana de VIG. El material de frita comprende al menos el 65% de óxido de bismuto y al menos el 2% de óxido de cinc, en peso, estando diseñado el material de frita para fusionarse al vidrio cuando el vidrio alcanza una primera temperatura de 550 grados C o superior, y estando diseñado para humedecerse cuando el vidrio alcanza una segunda temperatura que es al menos 150 grados C menor que la primera temperatura.

40 Además de las características del párrafo anterior, en determinados ejemplos de realización, el material de frita puede comprender además el 70-80% en peso de óxido de bismuto, el 2-7% en peso de óxido de cinc, el 5-15% en peso de óxido de silicio, el 2-7% en peso de óxido de aluminio, el 0-5% de óxido de magnesio, el 0-5% de óxido de cromo, el 0-5% de óxido de hierro, el 0-5% de óxido de cobalto, el 0-5% de óxido de sodio, el 0-5% de óxido de manganeso y el 0-5% de óxido de bario.

45 Además de las características de cualquiera de los dos párrafos anteriores, en determinados ejemplos de realización, el material de frita puede comprender además el 2-7% en peso de  $B_2O_3$ .

50 Además de las características de cualquiera de los tres párrafos anteriores, en determinados ejemplos de realización, el material de frita puede comprender además material de relleno con CTE, disminuyendo el material de relleno con CTE el CTE del material de frita como resultado de introducirse en el mismo.

55 En determinados ejemplos de realización, se proporciona un material de frita para su uso en la formación tanto de un sello de borde y como de un sello de puerto de bombeo para una unidad de ventana de vidrio aislante al vacío (VIG), en el que el material de frita comprende el 45-67% en peso de óxido de vanadio, el 7-25% en peso de óxido de bario y el 4-17% en peso de óxido de cinc y está diseñado para poder fundirse cuando se mantiene una segunda temperatura no mayor de 360 grados C durante un tiempo de no más de 15 minutos, y para poder unirse a la frita de cualquiera de los cuatro párrafos anteriores en estas condiciones.

60 Además de las características del párrafo anterior, en determinados ejemplos de realización, el material de frita puede comprender además el 0-13% en peso de óxido de telurio, el 0-13% en peso de óxido de molibdeno, el 0-13% en peso de óxido de tántalo y el 0-13% en peso de óxido de niobio, y al menos uno del óxido de telurio, el óxido de molibdeno, el óxido de tántalo y el óxido de niobio pueden proporcionarse en al menos el 0,25% en peso.

65 Además de las características de cualquiera de los dos párrafos anteriores, en determinados ejemplos de realización, el material de frita puede comprender además material de relleno con CTE, disminuyendo el material de relleno con CTE el CTE del material de frita como resultado de introducirse en el mismo.

5 Aunque la invención se ha descrito en relación con lo que actualmente se considera la realización más práctica y preferida, ha de entenderse que la invención no se limita a la realización dada a conocer, sino que por el contrario, se pretende que cubra diversas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Kit que comprende materiales (15a-d, 17a-b) de frita primero y segundo para su uso en la formación de un sello de borde para una unidad (1) de ventana de vidrio aislante al vacío (VIG), en el que:
 

5 el primer material (15a-d) de frita comprende al menos el 65% de óxido de bismuto, en peso, pudiendo fusionarse el primer material (15a-d) de frita al vidrio cuando el vidrio alcanza una primera temperatura de 550 grados C o superior, y

10 el segundo material (17a-b) de frita comprende óxido de vanadio, óxido de bario y óxido de cinc, en cantidades que suman en total al menos el 65% en peso, estando estructurada la segunda frita para formar una unión con el primer material (15a-d) de frita en la obtención del sello de borde para la unidad (1) de ventana de VIG y pudiendo fundirse cuando el vidrio alcanza una segunda temperatura de no más de 400 grados C, siendo humectable el primer material (15a-d) de frita a la segunda temperatura.
2. Kit según la reivindicación 1, en el que el primer material (15a-d) de frita comprende además al menos el 2% de óxido de cinc, en peso.
3. Kit según cualquier reivindicación anterior, en el que el primer material (15a-d) de frita comprende el 70-80% en peso de óxido de bismuto, el 2-7% en peso de óxido de cinc, el 5-15% en peso de óxido de silicio, el 2-7% en peso de óxido de aluminio, el 0-5% de óxido de magnesio, el 0-5% de óxido de cromo, el 0-5% de óxido de hierro, el 0-5% de óxido de cobalto, el 0-5% de óxido de sodio, el 0-5% de óxido de manganeso y el 0-5% de óxido de bario.
4. Kit según cualquier reivindicación anterior, en el que el segundo material (17a-b) de frita comprende el 45-67% en peso de óxido de vanadio, el 7-25% en peso de óxido de bario y el 4-17% en peso de óxido de cinc.
5. Kit según la reivindicación 4, en el que el segundo material (17a-b) de frita comprende además el 0-13% en peso de óxido de telurio, 0-13% en peso de óxido de molibdeno, 0-13% en peso de óxido de tántalo y el 0-13% en peso de óxido de niobio, y
 

30 en el que al menos uno del óxido de telurio, óxido de molibdeno, óxido de tántalo y óxido de niobio se proporciona en al menos el 0,25% en peso.
6. Kit según cualquier reivindicación anterior, en el que el/los material(es) (15a-d, 17a-b) de frita primero y/o segundo comprende(n) material de relleno con coeficiente de expansión térmica (CTE), disminuyendo el material de relleno con CTE el CTE del mismo cuando se introduce en el mismo.
7. Kit según cualquier reivindicación anterior, en el que los materiales (15a-d, 17a-b) de frita primero y/o segundo están libres de plomo.
8. Kit según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que los materiales (15a-d, 17a-b) de frita primero y/o segundo contienen menos de 1 ppm de plomo.
9. Kit según cualquier reivindicación anterior, en el que el primer material (15a-d) de frita es un material de frita de imprimación y el segundo material (17a-b) de frita es un material de frita de sellado.
10. Kit según cualquier reivindicación anterior, en el que el primer material (15a-d) de frita y los segundos materiales (17a-b) de frita también pueden usarse en la formación de un sello entre un tubo (8) de bombeo de una unidad (1) de VIG y una superficie interior de un orificio formado en un sustrato de la unidad (1) de VIG en el que se ubica el tubo (8) de bombeo.
11. Kit según cualquier reivindicación anterior, que comprende además sustratos (2, 3) de vidrio primero y segundo para sellarse herméticamente entre sí usando la primera frita (15a-d) como frita de imprimación y la segunda frita (17a-b) como frita de sellado.
12. Método de obtención de una unidad (1) de ventana de vidrio aislante al vacío (VIG), comprendiendo el método:
 

60 tener el kit según cualquiera de las reivindicaciones 1-11; y

sellar entre sí los sustratos (2, 3) de vidrio primero y segundo, así como un tubo (8) de bombeo y uno de dichos sustratos (2, 3), usando los materiales (15a-d, 17a-b) de frita primero y segundo.

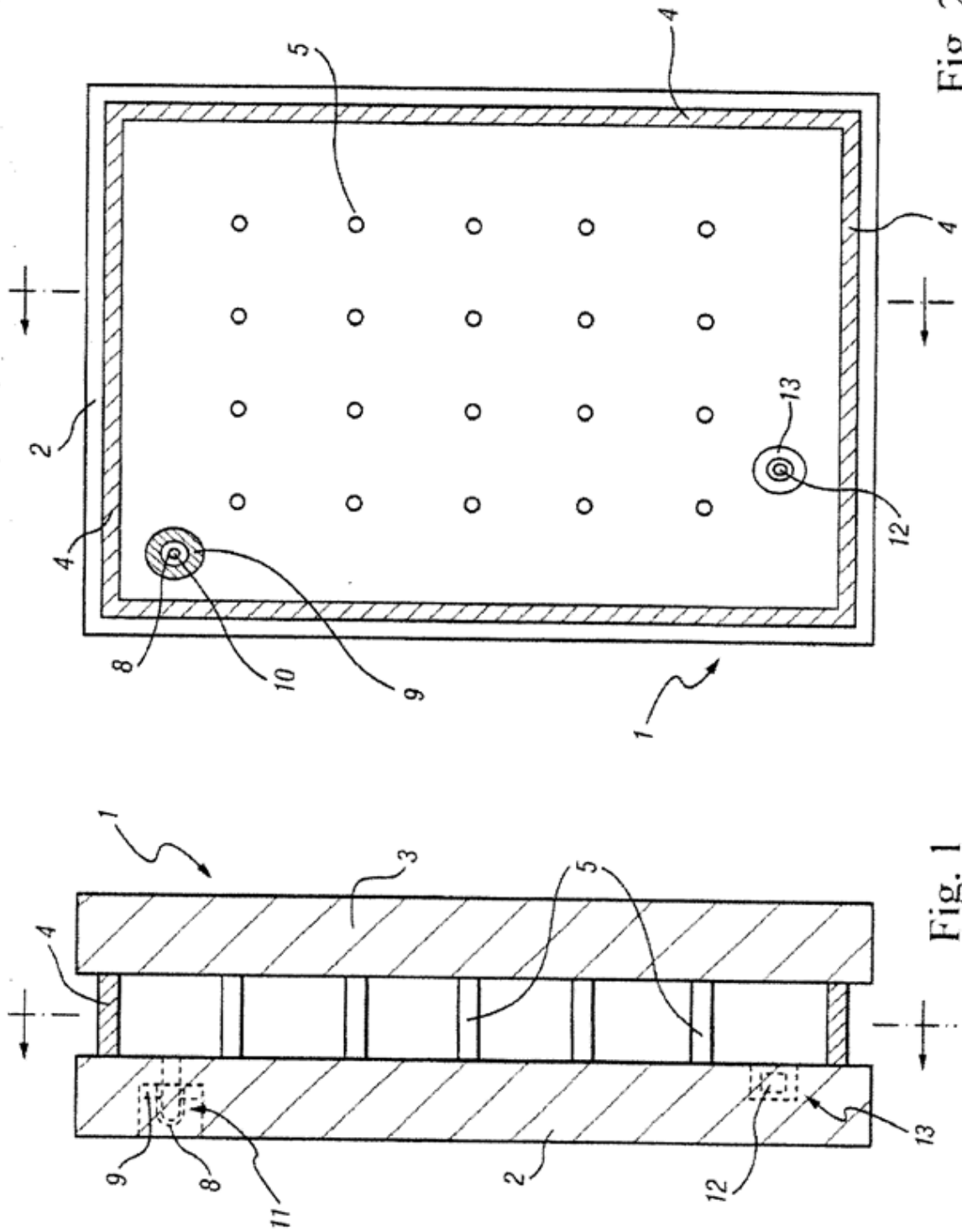


Fig. 1  
(Técnica anterior)

Fig. 2  
(Técnica anterior)



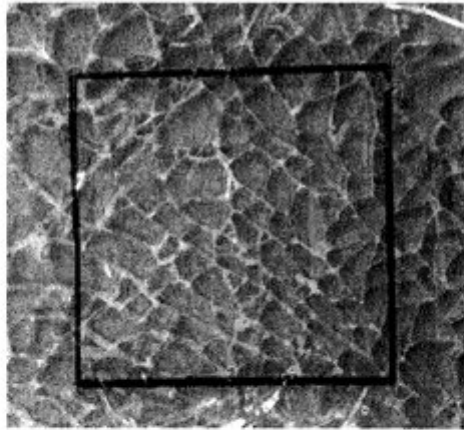


Fig. 3

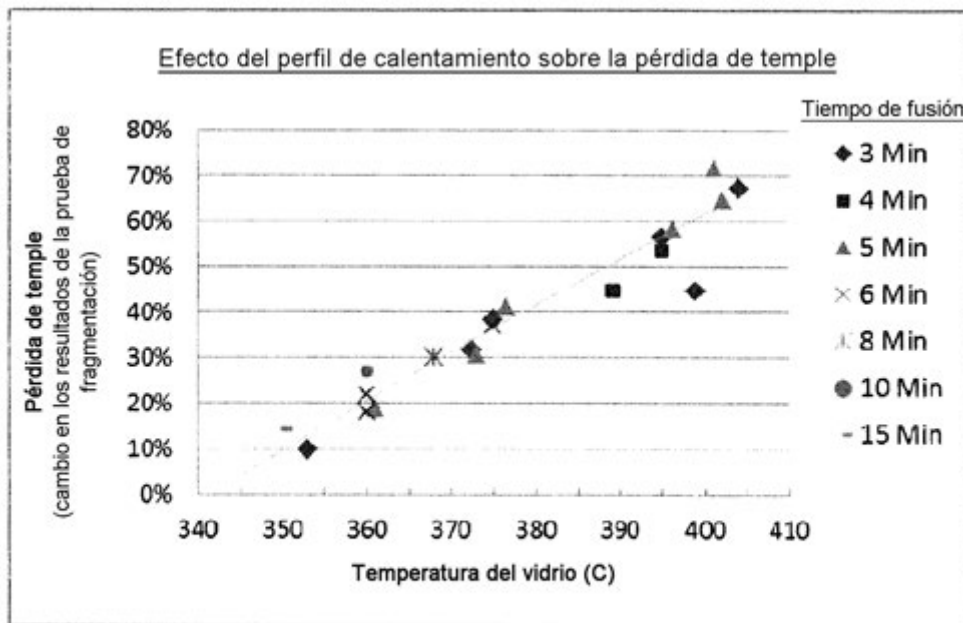


Fig. 4

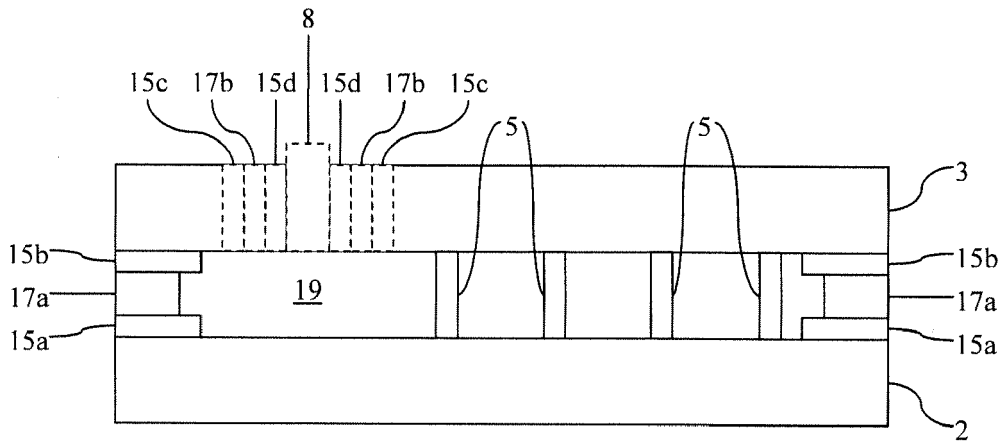


Fig. 5

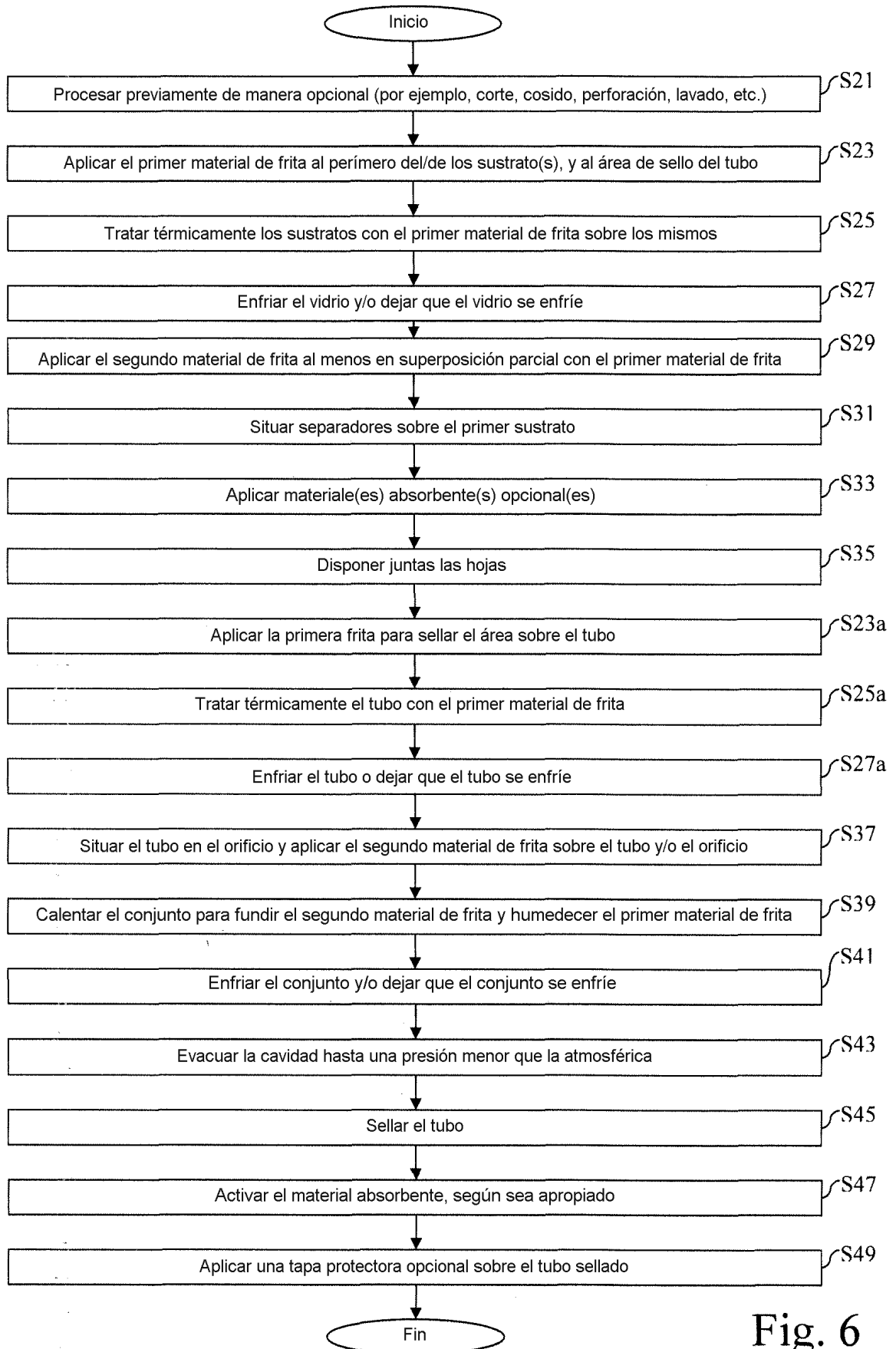


Fig. 6