

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 494**

51 Int. Cl.:

C03C 1/04	(2006.01)	C09D 7/12	(2006.01)
C04B 41/45	(2006.01)		
C03C 27/12	(2006.01)		
C04B 41/86	(2006.01)		
C03C 8/16	(2006.01)		
C03C 17/04	(2006.01)		
C03C 27/06	(2006.01)		
C04B 41/00	(2006.01)		
C09D 7/00	(2006.01)		
C04B 41/50	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2012 PCT/US2012/040055**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12166828**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2012 E 12792599 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2714604**

54 Título: **Medio de bajo contenido de componentes orgánicos volátiles**

30 Prioridad:

31.05.2011 US 201161491379 P

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

11.07.2017

73 Titular/es:

**FERRO CORPORATION (100.0%)
6060 Parkland Boulevard Mayfield Heights
Ohio 44124, US**

72 Inventor/es:

DURAIAMY, THIRUMALAI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 623 494 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

Medio de bajo contenido de componentes orgánicos volátiles

5 La presente invención se refiere a un medio o un vehículo líquidos para composiciones de recubrimiento, tales como composiciones de recubrimiento de cerámica, composiciones de película gruesas y delgadas, barnices y esmaltes de vidrio. El medio es bajo en compuestos orgánicos volátiles (COV).

10 Las composiciones de recubrimiento de cerámica para proporcionar recubrimientos decorativos y funcionales para el vidrio, la porcelana y similares son bien conocidas. En general, las composiciones de recubrimiento de cerámica se componen de un vehículo o medio, frita de vidrio, y, opcionalmente, pigmento. Normalmente, la composición está en forma de pasta y se aplica a un sustrato tal como vidrio automotriz o arquitectónico por serigrafía u otra técnica de aplicación. El sustrato revestido a continuación se calienta para volatilizar el vehículo o medio, y/o se cuece para fundir la frita de vidrio, con lo que el recubrimiento se une con firmeza a la superficie del sustrato. El vehículo utilizado en estas composiciones de pasta normalmente incluye disolventes orgánicos volátiles. Como se apreciará, dichos disolventes son perjudiciales para el medio ambiente y han dado lugar a regulaciones gubernamentales que requieren la reducción de las cantidades de compuestos orgánicos volátiles (COV) en composiciones de recubrimiento. Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de composiciones de recubrimiento de cerámica que tengan un contenido reducido de COV.

20 En un intento de reducir las emisiones de COV, se han hecho esfuerzos anteriormente para formular composiciones de recubrimiento de pasta cerámica a base de disolventes de alto punto de ebullición o monómeros acrílicos curables. Sin embargo, debido a ciertas cuestiones prácticas, dichos disolventes o medios no se pueden utilizar como vehículo primario o como aditivo debido a que modifican drásticamente el tiempo de secado y la viscosidad de aplicación de la composición resultante. En consecuencia, subsiste la necesidad de un medio de bajo contenido de COV que todavía proporcione características de secado y de aplicación aceptables para una composición de recubrimiento de pasta cerámica utilizando el medio. Esta necesidad también es aplicable a otras composiciones que se utilizan en procesos de cocción, tales como esmaltes de vidrio, barnices y películas electrónicas gruesas y delgadas.

30 El documento CA 2.056.784 A1 describe una espuma de poliuretano rígida curada que se puede disolver o eliminar de un sustrato por contacto de la espuma rígida de poliuretano con una mezcla que comprende (1) un carbonato de alquileno tal como carbonato de propileno y (2) al menos un co-disolvente de carbonato de no alquileno.

35 El documento WO 2010/133889 A2 se refiere a una tinta de chorro de tinta que comprende del 25 al 45 % en peso basado en el peso total de la tinta de carbonato de propileno, un disolvente de éter glicólico, una resina portadora y un agente colorante.

40 En el documento CA 1.305.173 C se describe un proceso para la preparación de etilenglicol y carbonato de dimetilo haciendo reaccionar metanol y carbonato de etileno en presencia de una serie de sistemas catalizadores heterogéneos.

45 El documento US 2010/099806 A1 se refiere a un proceso para producir composiciones que contienen carbonato de dimetilo solo o en combinación con otro co-disolvente y también describe composiciones de recubrimiento de bajo contenido de COV usadas en aplicaciones de repintado de automóviles.

50 El documento JP 2009-256548 A proporciona una composición de pasta de vidrio que incluye un copolímero (met)acrílico, partículas finas de vidrio y un disolvente de alto punto de ebullición, donde el copolímero (met)acrílico tiene un segmento derivado de un monómero (met)acrílico que tiene un grupo hidroxilo, un segmento derivado de un monómero de (met)acrilato cuyo sustituyente alcohólico tiene cuatro o menos carbonos, y un segmento derivado de (met)acrilonitrilo.

55 El documento US 2005/202982 A1 describe una composición quitaesmalte de uñas que contiene carbonato de alquileno o un disolvente de uso general, tal como un diluyente o separador de pinturas. La composición incluye: (i) al menos un disolvente de carbonato de alquileno, (ii) agua, y (iii) una cantidad eficaz de un agente tamponador de pH.

60 El colorante de barniz secundario para artículos cerámicos descrito en el documento SU 1740339 A1 contiene un disolvente que comprende carbonato de propileno y alcohol isopropílico.

Las dificultades y los inconvenientes asociados a los sistemas conocidos anteriormente se abordan en la presente composición, recubrimientos, y métodos relacionados.

65 En un aspecto, la presente invención proporciona un medio de bajo contenido de COV que comprende una cantidad eficaz de al menos un disolvente de bajo contenido de COV seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, y combinaciones de los mismos; y al menos un éter de glicol.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de recubrimiento de bajo contenido de COV que comprende, antes de la cocción, (i) fritada de vidrio, y (ii) de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 50 % de un medio que incluye al menos un disolvente de bajo contenido de COV seleccionado del grupo que consiste de carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, y combinaciones de los mismos y al menos un éter de glicol. La composición de recubrimiento puede comprender una composición de recubrimiento de cerámica, una película gruesa o de un esmalte de vidrio.

En todavía otro aspecto, la invención proporciona un método de formación de una composición de recubrimiento de cerámica. El método comprende proporcionar fritada de vidrio, y proporcionar un medio de bajo contenido de COV que incluye una cantidad eficaz de al menos un disolvente de bajo contenido de COV seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, y al menos un éter de glicol. El método también comprende la mezcla de la fritada de vidrio con el medio de bajo contenido de COV para producir con ello la composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento puede comprender una composición de recubrimiento de cerámica, una película gruesa o delgada, un barniz o un esmalte de vidrio.

En todavía otro aspecto, la invención proporciona un método de formación de un recubrimiento sobre un sustrato. El método comprende proporcionar una composición de recubrimiento que incluye fritada de vidrio y un medio de bajo contenido de COV que incluye al menos un disolvente de bajo contenido de COV seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, y al menos un éter de glicol. El método también comprende la aplicación de la composición de recubrimiento sobre un sustrato para formar de este modo una capa de la composición de recubrimiento. Y, el método comprende el secado de la capa de la composición de recubrimiento y posteriormente cocer la composición. La composición de recubrimiento puede comprender una composición de recubrimiento de cerámica, una película gruesa o delgada, un barniz o un esmalte de vidrio.

Como se comprenderá, la invención permite otras realizaciones diferentes y sus diferentes detalles permiten modificaciones en diversos aspectos, todos sin apartarse de la invención. En consecuencia, la descripción debe ser considerada como ilustrativa y no restrictiva.

La presente invención proporciona un medio de bajo contenido de COV para su uso en la formación de composiciones de recubrimiento y en particular dichas composiciones en forma de pasta.

La invención también proporciona composiciones que incluyen el medio de bajo contenido de COV, tales como composiciones de recubrimiento de cerámica, barnices, composiciones de película gruesa y delgada (que son útiles en la formación de conductores de película delgados o gruesos) y composiciones de esmalte de vidrio, todos ellos que incluyen el medio de bajo contenido de COV. Además, la invención proporciona métodos que implican el uso del medio de bajo contenido de COV y las composiciones de recubrimiento.

Medio

En general, el medio comprende una cantidad eficaz de uno o más disolventes de bajo contenido de COV. Preferentemente, el uno o más disolvente(s) de bajo contenido de COV se utilizan en el medio en una cantidad de aproximadamente el 50 % al 90 % en peso. Preferentemente, el disolvente de bajo contenido de COV es carbonato de dimetilo (DMC). El término "disolvente de bajo contenido de COV" se refiere a un compuesto de carbono que presenta una reactividad fotoquímica despreciable tal como por ejemplo, los compuestos expuestos en 40 CFR Parte 51.100 (s) (1).

El medio también comprende uno o más éteres de glicol. Se puede usar una amplia gama de éteres de glicol. Por ejemplo, se podrían utilizar los éteres de glicol que se han empleado previamente en el campo de las composiciones de recubrimiento de cerámica. Los ejemplos no limitantes de éteres de glicol adecuados incluyen dibutil carbitol (DB) (también conocido como dibutil éter de dietilenglicol); éteres de glicol DOWANOL™ disponibles en Dow Chemical, tales como éter de glicol EPh o TPM; éter de glicol EB (también conocido como 2-butoxietanol); Texano® (también conocido como 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol-1-isobutirato); el éster del alcohol Texano® (también conocido como 2,2,4-trimetil-1,3-pentanediolmono-(2-metilpropanoato); ésteres de éteres de glicol; propilenglicol; dipropilenglicol; y combinaciones de los mismos. Un éster de éter de glicol preferido es el acetato DB, también conocido como acetato de monobutil éter dietilenglicol. Otro éter de glicol que se puede utilizar en los medios de realización preferida el tetraglima (también conocido como tetraetilen glicol dimetil éter). En modo alguno la presente invención se limita a cualquiera de estos éteres de glicol. En cambio, se apreciará que en el medio se pueden utilizar otros éteres de glicol que son compatibles con el uno o más disolvente(s) de bajo contenido de COV.

El medio puede incluir además, en ciertas realizaciones, de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 % en peso de tensioactivos, agentes dispersantes, otros aditivos, o sus combinaciones. Dichos agentes son conocidos en la técnica y sus ejemplos no limitantes incluyen Aerosol OT (también conocido como dioctil sulfosuccinato de sodio), Disperbyk® 110, Disperbyk 111, Nuosperse® 700, etc. Disperbyk 110 y 111 son formulaciones humectantes y de dispersión como se establece a continuación en las Tablas 1 y 2. Estas formulaciones están disponibles en BYK, EE. UU., Inc. de Wallingford, Conn.

Tabla 1: Disperbyk 110

Componente	N.º CAS	Porcentaje de peso
Poliéster de ácido fosfórico		30,00-60,00
Acetato de 1-metoxi-2-propanol	108-65-6	10,00-30,00
Disolvente nafta, petróleo, aromático ligero	64742-95-6	10,00-30,00
Ácido fosfórico (residual)	7664-38-2	1,00-5,00
Acetato de 2-metoxi-1-propanol	70657-70-4	0,10-1,00

Tabla 2: Disperbyk 111

Componente	N.º CAS	Porcentaje de peso
Poliéster de ácido fosfórico		60,00-100,00
Ácido fosfórico (residual)	7664-38-2	1,00-5,00

- 5 Nuosperse 700 es un dispersante y está disponible en Elementis Specialties de los Países Bajos. Nuosperse 700 se expone en la Tabla 3.

Tabla 3: Nuosperse 700

N.º CAS	Componente	Porcentaje en peso
CAS: 251298-11-0	Alcohol oleílico etoxilado, fosfatado, sal de sodio, Polímero	25-50 %
CAS: 64742-48-9	Nafta {de petróleo}, tratada con hidrógeno EINECS: 256-150-3 pesados	10-25 %
CAS: 577-11-7	Sulfosuccinato de di-2-etilhexilo, sal de sodio EINECS: 209-406-4	10-25 %
CAS: 34590-94-8	Monometil éter de dipropilenglico EINECS: 252-104-2I	2,5-10 %
CAS: 64-17-5	Etanol EINECS: 200-578-6	<2,5 %
CAS: 64742-82-1	Alcohol blanco de bajo contenido de aromáticos EINECS: 265-185-4	<2,5 %

- 10 Se apreciará que la presente invención no está limitada de ninguna manera al uso de cualquier tensioactivo, dispersante, u otro aditivo particulares. En lugar de ello, se contempla que se pueda utilizar una amplia gama de dichos agentes en los medios de bajo contenido de COV de la presente invención. Por ejemplo, otros aditivos pueden incluir agentes que enmascaran el olor, estabilizadores, y agentes de ajuste de la viscosidad.
- 15 El medio incluye, opcionalmente, un aglutinante en una cantidad de hasta aproximadamente el 10 % en peso. Dichos aglutinantes son conocidos en la técnica y ejemplos no limitantes incluyen acrilatos modificados, éteres de celulosa, polivinilpirrolidonas, y combinaciones de los mismos. Un ejemplo de un aglutinante preferido es hidroxipropil celulosa disponible en el mercado bajo la denominación KLUCEL® E, de Ashland Chemicals, Ashland, Ohio. Otro ejemplo de un acrilato preferido es un copolímero de metacrilato de etilo de bajo peso molecular tal como
- 20 ELVACITE® 2043 disponible en Lucite International. Un ejemplo de una polivinil pirrolidona preferida es PVP K-15 disponible en International Specialty Products de Wayne, NJ. Se apreciará que la invención no se limita a estos aglutinantes particulares. En lugar de ello, se puede utilizar una amplia gama de aglutinantes que tienen propiedades adecuadas para la aplicación particular.
- 25 Preferentemente, los medios de bajo contenido de COV proporcionan un contenido de pasta que presenta un contenido de COV de menos de 120 g/l como se mide por el Método ASTM 24. Más preferentemente, las composiciones de pasta presentan un contenido de COV de menos de 118 g/l como se mide por el Método ASTM 24. Se apreciará que con el fin de proporcionar dicho bajo contenido de COV, las pastas hechas con los medios de
- 30 la presente invención deben contener al menos el 50 % en peso de sólidos (componentes inorgánicos que no se volatilizan tras la cocción).

En ciertas realizaciones, el medio se compone esencialmente de (i) disolvente(s) de bajo contenido de COV, (ii) éter(es) de glicol, (iii) agentes tensioactivos, dispersantes, o ambos, y (iv) aglutinante opcional. Por lo tanto, en estas realizaciones, el medio no incluye ningún otro agente o ingrediente que afecte a las características básicas y

35 materiales del medio.

El medio se prepara preferentemente combinando los componentes indicados y, si es necesario, calentamiento para llevar todos los componentes a solución. Por ejemplo, se añade carbonato de propileno a una solución preparada que comprende éter de glicol, aglutinantes, tensioactivos y/o dispersantes, seguido por agitación vigorosa. Se

40 prepara una solución clara de éter de glicol preferentemente por calentamiento de los agentes tensioactivos y aglutinantes a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 200 °C hasta que se forma una solución uniforme. A continuación la solución se enfría, y se añaden componentes opcionales adicionales tales como dispersante y uno o más agente(s) que enmascaran el olor con mezcla para obtener una solución uniforme.

45 El medio de realización preferida es miscible en agua, tiene buenas características de flujo, características de resistencia en crudo favorables, y una excelente velocidad de secado y permite la producción de una composición de recubrimiento de cerámica con un intervalo de viscosidad viable, y preferentemente proporciona una composición

de pasta que tiene un COV de menos de 120 g/l (medido por el Método ASTM 24). En una composición de pasta viable, el medio constituye de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 50 % en peso de la composición total, y más preferentemente de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 45 % en peso de la composición total.

5 Composición de recubrimiento de cerámica

Después de formar un medio de realización preferida como se describe en el presente documento, el medio se puede combinar con uno o más de otros componentes para formar una pasta de cerámica o un esmalte. Una composición de recubrimiento de cerámica preferida comprende, antes de la cocción, frita de vidrio, pigmento(s) o agente(s) colorante(s) opcional(es), y de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 50 % del medio preferido. La composición de recubrimiento preferida también puede comprender uno o más de otros agentes conocidos en la técnica tales como agentes de control de flujo, agentes potenciadores ópticos y similares. Un aditivo preferido opcional es Indopol L-14, disponible en INEOS Oligomers de League City, Tex. Indopol L-14 es un oligómero de polibuteno como se describe a continuación en la Tabla 4. Se añade Indopol L-14 a la composición de pasta de cerámica o se utiliza durante la molienda de la base. Indopol L-14 mejora las propiedades de impresión de las pastas resultantes.

Tabla 4: Indopol L-14

Propiedades típicas	Método/Número ASTM (si procede)	Valor
Peso molecular, M_n	Cromatografía de exclusión molecular	D 3536 modificado 370
Índice de polidispersidad, M_w/M_n	Cromatografía de exclusión molecular	D 3536 modificado 1,30
Punto de inflamación (°C)	Copa abierta Cleveland	D 92 > 138
	Copa cerrada Luchoire	NFT 60103 -
Turbidez (NTU)	Nefelométrico	D 5180 <4
Índice de acidez (mg KOH/g)	Valorimétrica	D 974 <0,05
Índice de bromo (g de Br ₂ /100 g)	Valorimétrica	IP 129/87 52
Índice de bromo (mg de Br ₂ /100 g)	Valorimétrica	D 2710 -
Cloro (ppm)	Fluorescencia de rayos X	n/d 60
Metales (ppm):	Espectrometría de plasma acoplado inductivamente	n/d
Na		<1
K		<1
Fe		<1
Gravedad específica (a 15,5 °C)		D 1298 0,839
Temperatura de transición vítrea, T_g (°C)	Calorimetría diferencial de barrido	n/d -90,5
Punto de fluidez (°C)		D 97 -51
Índice de viscosidad		D 2270 60
Viscosidad (SUS)	Saybolt	D 2161 136,5
Temperatura (° C)		40
Índice de refracción		D 1218 1,470
Azufre total (ppm)	Análisis de rayos X	n/d <5

20 Con respecto a la frita de vidrio, se puede utilizar casi cualquier tipo de frita de vidrio conocido en la técnica en las composiciones de recubrimiento de cerámica de la realización preferida. Una amplia gama de fritas de vidrio están disponibles en el mercado de numerosos proveedores. La presente invención no se limita a ningún tipo o grado de la frita de vidrio particular.

25 En cuanto a los pigmentos o colorantes opcionales, los pigmentos pueden ser orgánicos o inorgánicos y funcionalmente contribuyen a la opacidad y el color, además de la durabilidad y la dureza del recubrimiento resultante. Sin embargo, algunas composiciones de recubrimiento de acuerdo con la presente invención pueden contener pigmentos poco o nada opacificantes y por lo tanto se pueden describir como recubrimientos transparentes. Los pigmentos ordinariamente pueden incluir pigmentos opacificantes tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de zinc, óxido de zinc con plomo, así como pigmentos de tinte, tales como negro de humo, óxidos amarillos, óxidos de bronce, siena o humo crudo y quemado, óxido de cromo verde, azul y verde de ftalocianina, azul de ftalonitrilo, azul ultramarino, pigmentos de cadmio, pigmentos de cromo, y similares. También se pueden incluir en la composición de recubrimiento pigmentos de relleno tales como, por ejemplo, arcilla, sílice, talco, mica, wollastonita, flor de madera y similares.

35 Las pastas de cerámica que comprenden el medio se pueden aplicar a un sustrato u otra superficie usando varias técnicas. Los ejemplos no limitantes de dichas técnicas incluyen serigrafía y recubrimiento con rodillo. También se contempla que las composiciones de recubrimiento de cerámica de la realización preferida se puedan aplicar por

pulverización, cepillado, y electrostáticamente.

5 Cuando se aplica una pasta de cerámica que comprende un medio de realización preferido mediante serigrafía, la viscosidad de la pasta preferentemente es de aproximadamente 8000 mPa·s a aproximadamente 40.000 mPa·s a 10 rpm a 25 °C. Después de su aplicación, el espesor de la capa resultante (antes del secado) normalmente es de aproximadamente 1 a aproximadamente 150 micrómetros.

10 Cuando se aplica una pasta de cerámica que comprende un medio de realización preferido por recubrimiento con rodillo, la viscosidad de la pasta preferentemente es de aproximadamente 8000 mPa·s a aproximadamente 30.000 mPa·s a 10 rpm a 25 °C. El espesor de la película húmeda normalmente es de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros.

15 Cuando se aplica una pasta de cerámica que comprende un medio de realización preferido mediante serigrafía, la viscosidad de la pasta preferentemente es de aproximadamente 8000 mPa·s a aproximadamente 25.000 mPa·s a 10 rpm a 25 °C.

20 Los recubrimientos, películas o capas de pastas de cerámica que comprenden un medio de realización preferida se pueden secar de diferentes maneras. Preferentemente, el secado se realiza por calentamiento a una temperatura de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 150 °C (temperatura del vidrio) durante un período de tiempo de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 4 minutos para las capas formadas por serigrafía y de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 6 minutos para las capas formadas por recubrimiento con rodillo.

25 Las capas secas o parcialmente secas de dichas pastas de cerámica se pueden someter a una operación de cocción por calentamiento adicional. Por ejemplo, es típico el calentamiento en una atmósfera de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 700 °C durante un período de tiempo de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 6 minutos.

Películas gruesas

30 El circuito de película gruesa es una forma bien conocida de circuito microelectrónico monolítico integrado. Los circuitos de este tipo son particularmente útiles cuando se requiere un gran número de componentes pasivos, o cuando se requiere una disipación de corriente moderadamente alta. Los circuitos de película gruesa son menos costosos de producir y pueden producir una gama más amplia de valores de resistencia que los circuitos de película delgada.

35 Una realización de la invención es una composición de película gruesa que incluye el medio de bajo contenido de COV que se describe en el presente documento. El espesor de película de la invención puede incluir un metal conductor tal como oro, plata, platino, aluminio, níquel y otros metales (y sus mezclas), al menos un componente de vidrio y al menos un componente metálico. El componente de vidrio también puede comprender una mezcla de vidrios, tales como un primer vidrio y un segundo vidrio. La primera composición de vidrio puede comprender, por ejemplo, de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 67 % en moles de BaO, de aproximadamente el 33 a aproximadamente el 70 % en moles de SiO₂ + B₂O₃, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 20 % en moles de TiO₂. La segunda composición de vidrio comprende de aproximadamente el 27 a aproximadamente el 65 % en moles de ZnO, y de aproximadamente el 33 a aproximadamente el 70 % en moles de SiO₂ + B₂O₃. El primer y el segundo vidrios pueden estar presentes en el componente de vidrio en una relación en peso de aproximadamente 1:40 a aproximadamente 20:1. Cuando se encuentra en estado crudo, sin cocer, la composición de pasta de la invención tiene una viscosidad de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 kilocentipoise (Pa·s) a 10 rpm cuando se mide a 25 °C usando un viscosímetro Brookfield HBT tipo SC4 14/5R y un montaje de husillo 14. Las pastas de película gruesa sin plomo ni cadmio de la presente invención poseen propiedades deseables, incluyendo una reología adecuada, buena vida útil, coeficiente de expansión lineal moderado, buena adhesión a los sustratos, buena resistencia química y durabilidad mecánica, una excelente resistencia a la lixiviación de la soldadura, excelente humectación de la soldadura, y una baja resistividad, todas ellas conseguidas mediante una pasta libre de plomo y cadmio que se puede cocer a temperaturas relativamente bajas con una ventana de procesamiento amplia. Se apreciará que se puede utilizar cualquiera de varios vidrios y metales o cargas conductores en conexión con el medio de la presente invención a fin de proporcionar una composición de película gruesa. Además de películas gruesas, se apreciará que el medio de la presente invención se puede usar en las composiciones electrónicas de película delgada. Las composiciones de película gruesa y delgada fabricadas usando el medio de la presente solicitud se pueden usar para formar trazos conductores o caminos conductores (o resistores) en cualquiera de varios sustratos, incluyendo pero no limitado a silicio (tanto para aplicaciones de semiconductores solares como convencionales), nitruro de aluminio, óxido de berilio, esmalte y vidrio de porcelana.

Esmaltes de vidrio

65 Las composiciones de esmalte de vidrio que cristalizan son bien conocidas en la técnica. Se pueden utilizar para varias aplicaciones tales como, por ejemplo, recubrimientos decorativos para objetos de vidrio, porcelana, y similares. Son especialmente útiles en la formación de fronteras de color alrededor de láminas de vidrio utilizadas

para parabrisas de automóviles, luces laterales y luces traseras. Las fronteras de color mejoran la apariencia, además de prevenir la degradación UV de los adhesivos subyacentes. Los esmaltes de vidrio que cristalizan son composiciones reactivas que contienen componentes que reaccionan y cristalizan al cocer.

- 5 En general, estas composiciones de esmalte se componen principalmente de una frita de vidrio, un colorante y un vehículo orgánico tal como el medio de bajo contenido de COV de la invención. Se aplican a un sustrato, por ejemplo, una lámina de vidrio, y posteriormente se cuecen para quemar el vehículo orgánico y fundir la frita uniendo de este modo la capa de esmalte al sustrato. Las láminas de vidrio para uso en automóviles generalmente están recubiertas con la composición de esmalte y después se someten a un proceso de conformación a temperaturas elevadas. Durante este tratamiento el esmalte se funde y se fusiona al sustrato de vidrio y se conforma el vidrio en una forma final deseada. Dichas composiciones también se pueden aplicar a una capa de un laminado multicapas (tal como un parabrisas de vidrio de seguridad) antes de apilar las capas entre sí, con lo que el pigmento/color se encuentra en el interior del laminado multicapa resultante.
- 10
- 15 Una realización de la invención es un método de formación de una estructura que comprende vidrio decorado: a. aplicar a un primer sustrato de vidrio una composición de esmalte crudo de cristalización que comprende, antes de la cocción: i. un componente de vidrio reactivo, ii. un pigmento, iii. un vehículo orgánico que comprende un medio de bajo contenido de COV que incluye una cantidad eficaz de al menos un disolvente de bajo contenido de COV seleccionado del grupo que consiste en carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, y combinaciones de los mismos; y al menos un éter de glicol; b. apilar un segundo sustrato de vidrio con el primer sustrato de vidrio en el que la composición de esmalte crudo de cristalización se encuentra entre el primer y segundo sustratos de vidrio, y c. someter los sustratos de vidrio apilados a una operación de cocción.
- 20

Ejemplos

- 25 Se realizó una serie de evaluaciones para investigar varios medios de realización preferidos y sus características.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

- 30 Se preparó un medio como se indica a continuación en la Tabla 5:

Tabla 5: Medio de bajo contenido de COV de la realización preferida

Principios	% en peso
Carbonato de propileno	72
Acetato de DB	3
Dipropilenglicol	2
Propilenglicol	4
Éter de glicol EB	7
Éster de alcohol Texanol	1
Éter de glicol EPh	1
Klucel E	4,5
Elvacite 2043	2
Aerosol OT	2
BYK 110	1,5

- 35 Se prepararon varias pastas de cerámica usando el medio de realización preferida de la Tabla 5. Se compararon varias características de las pastas con las pastas de cerámica correspondientes preparadas utilizando un medio de control, designado como "1597". El medio de control 1597 es un medio a base de éter de glicol miscible en agua. 1597 tiene un contenido de COV muy alto que no cumple con las regulaciones actuales de la EPA para algunos estados.

- 40 Los resultados de la comparación de pastas de cerámica se exponen a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6: Resultados de la comparación entre pastas de cerámica

Muestra	Miscibilidad en agua vs. 1597	Fluidez vs. 1597	Resistencia en crudo vs. 1597	Color vs. 1597	COV g/l	Viscosidad en mPa·s a 10 rpm
1 Bi gris fresco	Buena	Mejor	80-100 %	Ligeramente más oscuro, quemadura, dE = 0,2	116	14100
2 Bi blanco grabado	Muy buena	Mejor	80-100 %	Más blanco, dE = 0,5	116	14300
3 Bi gris cálido	Buena	Mejor	80-100 %	Ligeramente más oscuro, dE = 0,15	117	11800
4 Zn	Buena	Mejor	100 %	Más blanco, dE = 0,5	110	11200

blanco						
5 Zn blanco grabado	Muy buena	Mejor	80-100 %	Más blanco, dE = 0,5	110	10900

En todos los casos, las pastas de cerámica que comprenden el medio de realización preferida de la Tabla 5 presentan un tiempo de secado de 30 segundos más rápido que las pastas que comprenden el medio de control 1597. Se produjeron tiempos de secado más rápidos para capas de pasta de cerámica utilizando el medio preferido, formado tanto por serigrafía como por recubrimiento con rodillo.

Ejemplo 2

Otro medio de realización preferida de acuerdo con la presente invención se expone a continuación en la Tabla 7.

Tabla 7. Medio de bajo contenido de COV de la realización preferida

Ingredientes	% en peso
Carbonato de dimetilo	12,7
Carbonato de propileno	61,6
Tetraglima	5,14
N-metil pirrolidona	4,3
DB carbitol	1,71
TPM	1,71
PVP K-15	1,71
Éter de celulosa no iónico	3,43
Aerosol OT	2,574
Agente dispersante y de humectación	2,574
ISA	1,71
Propilenglicol	0,855

El contenido total de COV del medio de realización preferida expuesto en la Tabla 7 es 112,5 g/l. El medio de realización preferido de la Tabla 7 presentaba propiedades de trabajabilidad atractivas. En la Tabla 7, ISA es el ácido isoesteárico.

Los medios de bajo contenido de COV y composiciones cerámicas que los comprenden encuentran una amplia aplicación. Por ejemplo, los medios de bajo contenido de COV y/o composiciones de cerámica, como se describe en el presente documento se pueden utilizar para la formación de recubrimientos decorativos y funcionales para el vidrio, la porcelana, y otros sustratos. Dichos recubrimientos decorativos incluyen aquellos que forman recubrimientos de "vidrio" o "cerámica de vidrio", además de recubrimientos cerámicos descritos anteriormente. Dichos recubrimientos se conocen comúnmente como esmaltes de vidrio, colores o barnices de vidrio. Los medios y composiciones cerámicas de bajo contenido de COV también encontrarán uso en la industria electrónica en la formación de pastas de películas conductoras gruesas o delgadas. Además, se contemplan otros usos y aplicaciones en los campos de procesamiento químico, fabricación de automóviles y electrodomésticos, y similares..

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento de bajo contenido de COV que comprende, antes de la cocción, una frita de vidrio,
5 y del 10 % al 50 % en peso, basado en la composición total, de un medio que incluye carbonato de dimetilo y al menos un éter de glicol.
2. La composición de recubrimiento de bajo contenido de COV de la reivindicación 1, en la que la cantidad de carbonato de dimetilo es del 50 % al 90 % en peso de dicho medio.
10
3. La composición de recubrimiento de bajo contenido de COV de la reivindicación 1, en la que dicho medio comprende además: al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos, dispersantes, cargas, pigmentos y combinaciones de los mismos.
- 15 4. La composición de recubrimiento de bajo contenido de COV de la reivindicación 1, en la que dicho medio comprende además:
hasta el 10 % en peso de un aglutinante seleccionado del grupo constituido por acrilatos modificados, éteres de celulosa, polivinilpirrolidonas y combinaciones de los mismos.
20
5. La composición de recubrimiento de bajo contenido de COV de la reivindicación 1, en la que dicho medio comprende además hasta el 10 % en peso de un aglutinante y la composición de recubrimiento tiene una viscosidad de 8000 a 40 000 mPa·s a 10 rpm y 25 °C.
- 25 6. La composición de recubrimiento de bajo contenido de COV de la reivindicación 1, en la que dicha composición de recubrimiento se selecciona del grupo que consiste en una composición de recubrimiento cerámica, una película delgada, una película gruesa, un barniz y un esmalte de vidrio, y dicha composición de recubrimiento que presenta un contenido de compuestos orgánicos volátiles (COV) de menos de 120 g/l, según se mide por el método ASTM 24.
- 30 7. Un método para formar una composición de recubrimiento, comprendiendo el método:
proporcionar una frita de vidrio;
proporcionar un medio de bajo contenido de COV que incluye una cantidad eficaz de carbonato de dimetilo; y al menos un éter de glicol;
35 mezclar la frita de vidrio con el medio para producir de este modo la composición de recubrimiento, en donde dicho medio se usa en una cantidad del 10 % al 50 % basado en el peso total de la composición de recubrimiento.
- 40 8. El método de la reivindicación 7, en el que dicha composición de recubrimiento se selecciona del grupo que consiste en una composición de recubrimiento cerámica, una película gruesa, una película delgada, un barniz y un esmalte de vidrio, y dicha composición presenta un contenido de COV de menos de 120 g/l medido por el método ASTM 24.
- 45 9. Un método para formar un recubrimiento sobre un sustrato, comprendiendo el método:
proporcionar una composición de recubrimiento de bajo contenido de COV que incluye una frita de vidrio y del 10 % al 50 % en peso, basado en la composición total, de un medio que incluye carbonato de dimetilo y al menos un éter de glicol;
50 aplicar la composición de recubrimiento de bajo contenido de COV sobre un sustrato para formar de este modo una capa de la composición de recubrimiento cerámica; y secar la capa de la composición de recubrimiento.