(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 658 411**

(51) Int. CI.:

C03C 8/20 (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01)
C03C 3/093 (2006.01)
C03C 8/02 (2006.01)
C03C 8/14 (2006.01)
C03C 17/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2014 PCT/EP2014/078448**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15113707**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2014 E 14815709 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 3099641**

(54) Título: **Sustrato provisto de un recubrimiento basado en un fundente de vidrio, material fundente de vidrio, así como procedimientos para el recubrimiento de un sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio**

(30) Prioridad:

30.01.2014 DE 102014101140

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.03.2018

(73) Titular/es:

SCHOTT AG (100.0%)
Hattenbergstrasse 10
55122 Mainz, DE

(72) Inventor/es:

MITRA, INA;
BOCKMEYER, MATTHIAS;
SIEBERS, FRIEDRICH;
JOEST, INA;
STORCH, ALEXANDER;
SEYFAHRTH, MATTHIAS y
SCHWALL, MICHAEL

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sustrato provisto de un recubrimiento basado en un fundente de vidrio, material fundente de vidrio, así como procedimientos para el recubrimiento de un sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio

La invención se refiere a un material fundente de vidrio para la aplicación de un recubrimiento preferentemente opaco, a un procedimiento en el cual el material fundente de vidrio se utiliza para la aplicación de un recubrimiento preferentemente opaco, así como a un sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio provisto de un recubrimiento basado en un fundente de vidrio.

La invención se refiere especialmente al recubrimiento de sustratos de vidrio o de cerámica de vidrio resistentes al calor con preferentemente un recubrimiento opaco.

Antecedentes de la invención

Para la preparación de vidrios transparentes resistentes al calor, así como otros productos tales como botellas, tubos y otros cuerpos huecos, se utilizan generalmente vidrios con bajos coeficientes de dilatación térmica, especialmente vidrios de borosilicato y vidrios de aluminosilicato.

Ejemplos de vidrios de borosilicato son Borofloat33®, Borofloat40®, Fiolax®, Duran® o Pyrex.

Característico de los vidrios de borosilicato son unas proporciones esenciales de sílice (SiO_2) y ácido bórico (B_2O_3 > 8%) como formadores de vidrio. La cuantía del contenido de ácido bórico influye sobre las propiedades del vidrio, especialmente en el sentido de que junto a los tipos conocidos como altamente resistentes (B_2O_3 hasta máximo 13%) también están aquellos que a consecuencia de otro tipo de incorporación estructural del ácido bórico (contenidos de B_2O_3 > 15%) presentan tan solo una escasa resistencia química. Por lo tanto, se distinguen los siguientes subgrupos.

Vidrios de borosilicato exentos de alcalinotérreos:

Son típicos los contenidos de B_2O_3 de 12-13% y proporciones de SiO_2 > 80%. A consecuencia de una elevada estabilidad química y baja dilatación térmica estos vidrios son particularmente adecuados para aparatos químico-técnicos, tuberías y dispositivos de laboratorio.

Vidrios de borosilicato con contenido de alcalinotérreos:

Junto a aproximadamente 75% de SiO_2 y 8-12% de B_2O_3 estos vidrios contienen hasta 5% de alcalinotérreos y óxido de aluminio. Estos vidrios poseen un mayor coeficiente de dilatación térmica, pero químicamente son altamente resistentes.

Vidrios de borosilicato con alto contenido de ácido bórico:

Vidrios con contenidos de B_2O_3 de 15-25% con 65-70% de SiO_2, así como con óxidos alcalinos y óxido de aluminio. Estos vidrios son de reblandecimiento bajo, con una escasa dilatación térmica y son adecuados para la amalgama con metales, especialmente wolframio-molibdeno. Además, estos vidrios llevan a un aislamiento eléctrico particularmente bueno. Sin embargo, el elevado contenido de B_2O_3 disminuye la resistencia química.

Especialmente para vidrios resistentes al calor para diferentes utilizaciones, junto a vidrios de borosilicato se pueden utilizar también cerámicas de vidrio.

Para diferentes fines se desea que los sustratos de vidrio o de cerámica de vidrio estén provistos de un recubrimiento, al menos por sectores.

Recubrimientos negros o blancos se utilizan especialmente para la decoración de un marco o para la aplicación de inscripciones.

Los recubrimientos habituales basados en materiales fundentes de vidrio son adecuados al menos como sistemas de una sola capa, pero en general no lo son para la aplicación de un recubrimiento opaco sobre sustratos con bajos coeficientes de dilatación térmica. Esto es debido, entre otras cosas, a que el coeficiente de dilatación térmica de un esmalte al que se ha depositado el fundente de vidrio se diferencia de tal modo del sustrato, que en todo caso se pueden aplicar capas delgadas. Por lo tanto, no es posible alcanzar los grosores de capa necesarios para un recubrimiento opaco.

Esto es sobre todo válido para materiales fundentes de vidrio exentos de óxido de plomo. Un material de este tipo se describe por ejemplo en el documento DE 198 34 801 C2 (Schott Glas).

En la memoria de publicación EP 0 518 610 B1 (grupo Cookson) se describe igualmente un material fundente de vidrio exento de plomo. Un material de ese tipo tiene, sin embargo, una temperatura de reblandecimiento bien elevada, de modo que su cochura tiene que tener lugar a más de 750ºC. Esta temperatura es demasiado elevada

para vidrios resistentes al calor, tal como para vidrios de borosilicato. Para poder prescindir de óxidos de plomo, se puede utilizar una elevada proporción de óxido de bismuto. Sin embargo, éste incrementa los costes de producción.

En el documento JP 2012085752 A se describe un medio de envasado farmacéutico constituido por una ampolla de vidrio, la cual dispone de un recubrimiento de color con composición definida. Esta composición del recubrimiento contiene 0,5-30% en peso de Al_2O_3, 3-25% en peso de ZnO, 20-40% en peso de SiO_2, 3-15% en peso de B_2O_3, 1-5% en peso de Na_2O, 0,5-5% en peso de Li_2O, 3-10% en peso de BaO, 10-25% en peso de Bi_2O_3, así como otros óxidos para la coloración. En virtud de los contenidos relativamente bajos de SiO_2 de 20-40% en peso existen desventajas especialmente relativas a la resistencia a los ácidos.

La memoria de publicación DE 10 2011 089 045 A1 describe una jeringuilla de vidrio de borosilicato con un recubrimiento del cono que incrementa la rugosidad de superficie. Esta memoria describe dos sistemas de vidrio que sirven de base para materiales fundentes de vidrio adecuados para recubrimientos. El primero es el sistema de vidrio Bi_2O_3- B_2O_3-SiO_2: este sistema de vidrio contiene como componente principal 40-65% en peso de Bi_2O_3, 3-20% en peso de B_2O_3 y 10-30% en peso de SiO_2, el cual forma el esqueleto de vidrio. Los elevados contenidos de Bi_2O_3 son favorables para disminuir la temperatura de cochura, rebajando la temperatura de reblandecimiento E_w. Son desventajosos los elevados contenidos a causa de un incremento de los coeficientes de dilatación térmica. Por lo tanto, para el recubrimiento de vidrio o de sustratos de cerámica de vidrio con baja dilatación este sistema de virio no es bien adecuado, puesto que solamente permite escasos grosores de capa y existe el riesgo de desprendimientos de la capa. Como segundo sistema de vidrio se describe el sistema ZnO-Bi_2O_3-SiO_2. Componentes principales son 15-48% en peso de ZnO, 8-40% en peso de B_2O_3 y 8-52% en peso de SiO_2. Con este sistema de vidrio es posible obtener coeficientes de dilatación térmica relativamente bajos de $5x10^{-6}$ /K, medidos entre 20 y 300ºC. Sin embargo, el elevado contenido mínimo de ZnO de 15% en peso es desventajoso para la estabilidad química de los recubrimientos obtenidos.

Finalmente, en el caso de materiales fundentes de vidrio existe también el deseo de una buena estabilidad química, especialmente frente a ácidos, bases y disolventes alcohólicos. En lo referente a la estabilidad hidrolítica son importantes aquellos bajo condiciones de tratamiento en autoclave por encima de 100ºC.

Además, es importante que los materiales fundentes de vidrio puedan ser bien elaborables. Especialmente en el caso en que los sustratos se impriman solo por sectores son poco adecuados los procesos de pulverización. Por consiguiente, el material fundente de vidrio debe ser adecuado para poder preparar a partir de él una pasta que pueda ser impresa, especialmente una pasta adecuada para el serigrafiado.

Alternativamente, para la preparación de recubrimientos opacos se recurre también a materiales de recubrimiento orgánicos, así como también a materiales poliméricos híbridos (sol-gel). Tales materiales orgánicos son generalmente complicados de depositar y para la preparación de un recubrimiento opaco se deben depositar frecuentemente como sistemas de varias capas, y para muchas aplicaciones no presentan la necesaria estabilidad mecánica en lo referente a resistencia a los arañazos, así como tampoco la suficiente estabilidad térmica y/o química.

Objeto de la invención

La invención se fundamenta por lo tanto en poner a disposición un material fundente de vidrio exento de plomo para sustratos con bajos coeficientes de dilatación térmica, el cual posibilite recubrimientos preferentemente opacos, resistentes a los arañazos y químicamente estables.

Se debe preparar especialmente un recubrimiento de una sola capa, que sea barato y que se pueda cocer a una temperatura inferior a 750ºC y especialmente inferior a 700ºC. En el caso de sustratos de vidrio que en la cochura tienden a deformarse como, por ejemplo, medios de envasado de vidrio con fino grosor de pared, la temperatura de cochura es preferentemente inferior a 660ºC.

Resumen de la invención

El objeto de la invención se soluciona *y*a por medio de un material fundente de vidrio para depositar un recubrimiento opaco según la reivindicación 7, mediante un procedimiento para el recubrimiento de un sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio según la reivindicación 8, así como por un sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio según la reivindicación 1, provisto de un recubrimiento basado en un fundente de vidrio y de los dispositivos definidos en la reivindicación 12, que comprenden el reivindicado sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio recubierto.

Formas de ejecución preferidas y perfeccionamientos de la invención se pueden extraer del objeto de las reivindicaciones subordinadas.

La invención se refiere a un sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio provisto de un recubrimiento preferentemente opaco, el cual está recubierto con un material fundente de vidrio, es decir con un esmalte.

El material fundente de vidrio está constituido especialmente en forma de frita de vidrio con aditivos de pigmentos,

de polvo o como pasta, especialmente en forma de pasta imprimible. El material fundente de vidrio se designa también como esmalte. El material que se ha de fundir comprende especialmente las fritas de vidrio molidas.

Para preparar una pasta que se pueda imprimir se muele el componente de vidrio. Especialmente el componente de vidrio se muele de tal manera que presente una distribución de tamaños de partículas con d_{50} entre 0,5 y 15 µm, preferentemente entre 1 y 5 µm, de modo particularmente preferido entre 1,2 y 2,5 µm. Esto significa que el 50% de las partículas se sitúan por debajo del valor d_{50} y 50% por encima del valor d_{50}.

El polvo así obtenido se mezcla con pigmentos y bajo la adición de un aceite serigráfico, especialmente a base de aceite de picea, se elabora en forma de pasta serigráfica. Así, se puede utilizar, por ejemplo, un aceite serigráfico en base de acrilatos mezclado con disolvente(s) y aditivo(s), cuya viscosidad ajustada a la composición sea adecuada para los procesos de serigrafiado.

Para garantizar una óptima capacidad de elaboración de las materias primas del glaseado, según el método de recubrimiento se pueden añadir diferentes coadyuvantes, aditivos, disolventes, agentes tixotrópicos, etc. Los aditivos necesarios, en su mayoría orgánicos, se volatilizan durante la cochura.

Especialmente, los efectos de turbidez se consiguen, por ejemplo, por adición de los denominados agentes de carga tales como, por ejemplo, ZrO_2, TiO_2, $ZrSiO_4$, etc. En este caso hay que señalar que con la adición de más componentes pueden variar también las propiedades de uso del glaseado empezando, por ejemplo, por el comportamiento de fusión y reacción, hasta la estabilidad química y la resistencia del soporte decorado.

La homogeneización de la pasta se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un molino de tres rodillos.

Como pigmentos se pueden utilizar los pigmentos habituales adquiribles comercialmente, en forma aislada o como mezcla de pigmentos que ya se presentan en forma de polvo.

Como pigmentos se utilizan preferentemente óxidos metálicos. Estos pueden ser, por ejemplo, óxidos-/espinelas de cobalto, espinelas de cobalto-aluminio, espinelas de cobalto-titanio, espinelas de cobalto-cromo, óxidos-/espinelas de cobalto-níquel-manganeso-hierro-cromo, óxidos-/espinelas de cobalto-níquel-cinc-titanio-aluminio, óxidos de hierro, óxidos de hierro-cromo, óxidos-/espinelas de hierro-manganeso, óxido de hierro-cromo-cinc-titanio, espinelas de cobre-cromo, óxidos de níquel-cromo-antimonio-titanio, óxidos de titanio, óxidos-/espinelas de circonio-silicio-hierro, etc. Como pigmentos entran también en consideración todos los pigmentos de absorción imaginables, especialmente pigmentos en forma de lentejas o de bastoncillos. Se utilizan especialmente pigmentos blancos o negros. Una forma de ejecución preferida de la invención se refiere, por lo tanto, a la preparación de materiales compuestos que están provistos con un recubrimiento opaco blanco o negro.

Pero cabe pensar también en la utilización de pigmentos coloreados y/o de pigmentos de efecto.

El contenido de pigmento se sitúa preferentemente, referido al contenido de sólidos, en el intervalo de 10-60% en peso, preferentemente 15-55% en peso.

En el caso de una pasta serigrafiable la viscosidad de la pasta se ajusta por adición de un aceite preferentemente en un intervalo entre 1 y 7 Pa·s.

Esencial para el material fundente de vidrio es la composición del componente de vidrio.

Se utiliza un componente de vidrio que presenta 58 a 65% en mol de óxido de silicio, preferentemente al menos 60% en mol de óxido de silicio,

2,5 a 6% en mol de óxido de aluminio,

0,5 a 2% en mol de óxido de bismuto, y

18 a 25% en mol de óxido de boro.

Estos datos de la composición no se refieren a todo el material fundente de vidrio, el cual, como se ha mencionado anteriormente, contiene, además, pigmentos y opcionalmente sustancias para la preparación de una pasta, sino al componente de vidrio utilizado, el cual se presenta preferentemente en forma de polvo y el cual se prepara especialmente a partir de una frita de vidrio.

Además, el componente de vidrio comprende al menos 2,5% en mol de al menos un óxido a partir de los óxidos: óxido de litio, óxido de sodio y óxido de potasio, siendo la relación de óxidos alcalinos a óxido de aluminio, es decir la suma R_2O/Al_2O_3, menor que 6. Esta relación es preferentemente menor que 4,5 y, en otra forma de ejecución preferida, es menor que 4 y especialmente menor que 3,5. Preferentemente, esta relación es mayor que 1.

En una forma de ejecución preferida de la invención la proporción de óxido de bismuto es inferior a 3,5, preferentemente inferior a 3 y de modo particularmente preferido inferior a 2% en mol.

Preferentemente, la proporción de óxido de litio se sitúa entre 0 y 15% en mol, la proporción de óxido de sodio entre 0 y 12% en mol y la proporción de óxido de potasio entre 0 y 4% en mol. En una forma de ejecución preferida la proporción de los óxidos alcalinos se sitúa en al menos 6% en mol, de modo particularmente preferido en al menos 8% en mol. Preferentemente, la suma de los óxidos alcalinos es inferior a 18% en mol, de modo particularmente preferido inferior a 16% en mol.

Una variante de ejecución de la invención particularmente preferida presenta entre 60 a 65% en mol de óxido de silicio, entre 2,5 y 5 % en mol de óxido de aluminio, entre 1,2 y 2% en mol de óxido de bismuto, entre 20 y 25% en mol de óxido de boro y entre 5 y 15% en mol de óxido de litio, siendo la relación de óxidos alcalinos a óxido de aluminio entre 1 y 3,5.

Con un material fundente de vidrio conforme a la invención se puede preparar un esmalte opaco, que presenta una temperatura de reblandecimiento E_w inferior a 680ºC. Especialmente, se pudieron alcanzar temperaturas de reblandecimiento por debajo de 650ºC.

La temperatura de reblandecimiento se designa también como punto de reblandecimiento dilatométrico, en el cual se cumple log (η) = 7,6. Este se puede determinar según DIN ISO 7884-8.

Mediante la invención, también en el caso de sustratos de vidrio o de cerámica de vidrio con un coeficiente de dilatación lineal térmica α (a 20ºC hasta 300ºC) de hasta $5,5^{*}10^{-6}$ /k, preferentemente inferior a $4,5^{*}10^{-6}$/k, de modo particularmente preferido inferior a $3,5^{10-6}$/k, se puede conseguir un grosor de capa superior a 4 µm, de modo particularmente preferido superior a 5 µm. El grosor de capa es preferentemente de hasta 30 µm y especialmente de hasta 10 µm de grosor.

La dilatación lineal térmica se determina en el sentido de la invención sobre un intervalo de temperatura entre 20ºC y 300ºC. La determinación se puede realizar de forma correspondiente a la norma DIN ISO 7991.

El coeficiente de dilatación lineal térmica α del material fundente de vidrio fundido es inferior a $7^{*}10^{-6}$/k, preferentemente inferior a $6^{*}10^{-6}$/k, y particularmente inferior a $5,5^{*}10^{-6}$/k.

Los inventores han descubierto que dentro del sistema de vidrio anteriormente descrito existen las siguientes leyes.

El óxido de silicio disminuye el coeficiente de dilatación térmica e incrementa la estabilidad química. Pero el óxido de silicio aumenta también el punto de reblandecimiento del vidrio.

El óxido de aluminio actúa positivamente sobre la estabilidad química, pero incrementa igualmente la temperatura de reblandecimiento.

El óxido de bismuto disminuye la temperatura de reblandecimiento. Pero se ha puesto de manifiesto que dentro del sistema de vidrio anteriormente descrito ya es suficiente una proporción de óxido de bismuto inferior a 4% y, sin embargo, se pueden alcanzar temperaturas de reblandecimiento por debajo de 650ºC.

El óxido de boro disminuye el coeficiente de dilatación térmica y posiblemente incrementa, por lo menos en escasa medida, la estabilidad química. Además, el óxido de boro disminuye la temperatura de reblandecimiento. Proporciones más elevadas que 27% en mol son desfavorables para la estabilidad química.

Los óxidos alcalinos incrementan el coeficiente de dilatación lineal térmica, pero van acompañados de una estabilidad química reducida. Los óxidos alcalinos disminuyen, además, la temperatura de reblandecimiento del vidrio.

Se entiende, que el vidrio conforme a la invención aun pueda contener otros componentes, especialmente, tal como se ha previsto en un perfeccionamiento de la invención, se pueden añadir hasta 2% en mol de óxido de circonio y/u óxido de titanio, así como hasta respectivamente 3% en mol de óxidos alcalinotérreos, especialmente óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de bario u óxido de estroncio y/o hasta 3% en mol de óxido de estaño.

Óxido de circonio y óxido de titanio actúan positivamente sobre la estabilidad química del vidrio, pero van acompañados de un incremento de la temperatura de reblandecimiento. Estos aditivos se ofrecen especialmente para la utilización del material fundente de vidrio como material de recubrimiento para cerámicas de vidrio, puesto que el material fundente de vidrio se puede cocer sobre una cerámica de vidrio a mayor temperatura. Particularmente adecuado para esto es el óxido de circonio. A través de los metales alcalinotérreos se puede ajustar especialmente, de forma opcional, el comportamiento de la viscosidad del material fundente de vidrio.

Otros posibles componentes se sitúan preferentemente en una proporción menor que 5% en mol.

Por medio de la invención se pudo conseguir aplicar por cochura un recubrimiento opaco sobre un sustrato con un coeficiente de dilatación lineal térmica inferior a $4,5^{*}10^{-6}$/K, preferentemente inferior a $4^{*}10^{-6}$/K, a una temperatura inferior a 750ºC.

El material se puede depositar de manera sencilla mediante un procedimiento de impresión, especialmente por

serigrafiado o mediante tampografía, en el caso de sustratos curvos. También son posibles otros procedimientos de recubrimiento como a través de una rueda que gira en la suspensión de colorantes, lápices, dispensadores o más recientemente impresión por chorro de tinta, con pastas o suspensiones de colorantes con viscosidad adaptada de forma correspondiente.

Para la deposición sobre sustratos curvos el material fundente de vidrio se puede elaborar también en forma de calcomanía y depositarlo a continuación como calcomanía sobre sustratos curvos, especialmente sobre superficies, varillas o tubos.

Otras aplicaciones son los vidrios pretensados o no pretensados, especialmente los virios estables al calor.

En este caso, un colorante basado en vidrio fundente tiene la ventaja de que este soporta también las etapas térmicas de elaboración del sustrato de vidrio. Según el vidrio utilizado o la cerámica de vidrio utilizada se puede pensar también en depositar el material fundente de vidrio antes del curvado o antes de la ceramización de un sustrato.

Otra aplicación ulterior es la utilización sobre paneles de vidrio compuestos de varias capas.

Estos se laminan mediante capas intermedias poliméricas a un material compuesto.

En este tipo de vidrios compuestos, especialmente en vidrios compuestos antibalas, cabe pensar también en depositar el material fundente de vidrio antes de la laminación. Este se puede disponer incluso entre dos capas del material compuesto sin que se dañe en un proceso de laminación. En este caso, es favorable el material fundente de vidrio conforme a la invención por su elevada estabilidad mecánica.

Además de esto, el material de recubrimiento es particularmente adecuado en el ámbito de la cocina para hornos de cocción y cocinas, para ventanas de chimenea y puertas protectoras de incendios, así como para medios de envasado de vidrio farmacéuticos.

La invención se refiere, además, a un sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio provisto de un recubrimiento basado en un material fundente de virio, el cual presenta un coeficiente de dilatación térmica lineal α entre 20ºC y 300ºC inferior a $5,5^{*}10^{-6}$/K, preferentemente inferior a $4,5^{*}10^{-6}$/K y, de modo particularmente preferido, inferior a $3,5^{*}10^{-6}$/K, presentando el recubrimiento basado en un material fundente de vidrio un coeficiente de dilatación térmica lineal α inferior a $7^{*}10^{-6}$/K, preferentemente inferior a $5,5^{*}10^{-6}$/K, y presentando el recubrimiento opaco basado en un material fundente de vidrio en la zona de longitudes de onda (desde 380 a 780 µm) una transmisión menor que 1%, preferentemente menor que 0,5%.

El recubrimiento basado en un material fundente de vidrio está diseñado especialmente en forma de material de recubrimiento de una sola capa.

Por medio de la invención se pudieron proveer por primera vez vidrios y cerámicas de vidrio de baja dilatación con una capa de esmalte opaca, que no tuviera tendencia al desprendimiento.

El recubrimiento basado en un material fundente de vidrio presenta preferentemente pigmentos en un grado de llenado volumétrico de 20 a 60%, de modo particularmente preferido de 30 a 50%.

Este grado de llenado volumétrico se refiere al recubrimiento cocido.

Se entiende, que la composición del componente de vidrio en el recubrimiento cocido se pueda diferenciar del componente de vidrio del material fundente de vidrio en virtud de procesos de evaporación y/o difusión.

Por medio de la invención se pueden preparar recubrimientos de esmalte de una sola capa, los cuales, siempre que estén diseñados en forma de capa blanca o negra, presentan en el espacio de color $L^{*}a^{*}b^{*}$ un valor L^{*} superior a 86, respectivamente inferior a 28 y preferentemente inferior a 27.

El valor a^{*}, así como el valor b^{*} en el espacio de color $L^{*}a^{*}b^{*}$ se sitúan preferentemente por debajo de 1, de modo particularmente preferido por debajo de 0,5.

Por lo tanto, se pueden depositar tanto recubrimientos blancos, como negros, con elevado brillo.

En una forma de ejecución de la invención el sustrato de cerámica de vidrio provisto del recubrimiento conforme a la invención se compone de un vidrio cristalizado de silicato de litio y aluminio. Este se puede utilizar especialmente como ventana de chimenea. Es preferida la utilización como ventana de chimenea con un recubrimiento opaco en la zona de los bordes.

El sustrato de vidrio provisto con el recubrimiento conforme a la invención se puede utilizar preferentemente como vidrio protector contra incendios, ventana para hornos de cocción, (especialmente para hornos de pirolisis), pantallas para lámparas, como vidrio de seguridad, opcionalmente en un material compuesto laminado, especialmente como vidrio antibalas, para construcciones o revestimientos en hornos y como medios de vidrio para envasado

farmacéuticos.

Preferentemente, la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica de la frita de vidrio y del sustrato de vidrio recubierto es menor que 2, preferentemente menor que 1,5 y de modo particularmente preferido menor que $1 * 10^{-6}$ /K.

Por la pequeña diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica se consigue una buena capacidad de adaptación. Son posibles elevados grosores de capa por encima de aproximadamente 7 a 30 µm sin que se produzcan desprendimientos o grietas a consecuencia de elevadas tensiones, no permisibles, entre recubrimiento y sustrato de vidrio. Por los elevados grosores de capa se alcanza una buena saturación de color y opacidad, respectivamente opacidad de los colores. Por el contrario, con los colorantes decorativos para el recubrimiento de medios de vidrio para envasado farmacéuticos, habituales en el comercio, solo se pueden alcanzar grosores de capa más finos, puesto que los coeficientes de dilatación térmica se sitúan en este caso en aproximadamente 6×10^{-6} /K y superiores.

Una utilización son los envases de vidrio para farmacia. Los medios para envasado farmacéuticos que están provistos con el recubrimiento conforme a la invención son preferentemente jeringuillas, ampollas, cartuchos y viales. Un ejemplo para estos sustratos de vidrio es el vidrio FIOLAX® de la sociedad SCHOTT, que existe en dos presentaciones como FIOLAX® transparente, vidrio nº 8412 de SCHOTT AG, y como FIOLAX® marrón vidrio nº 8414. El primero tiene un coeficiente de dilatación térmica de $4,9 \times 10^{-6}$/K, el segundo uno de $5,5 \times 10^{-6}$ /K, medidos entre 20 y 300ºC. El recubrimiento puede servir, por ejemplo, para la aplicación de marcas o inscripciones.

Otras utilizaciones se basan en vidrios planos o curvos recubiertos de vidrio de borosilicato. Un ejemplo de un vidrio de borosilicato de este tipo es el BOROFLOAT® flotado, de la sociedad SCHOTT AG, que existe en las variantes BOROFLOAT® 3.3 y BOROFLOAT® 4.0 con coeficientes de dilatación térmica de 3,3, respectivamente $4,0 \times 10^{-6}$ /K, medidos entre 20 y 300ºC. A partir de este sustrato revestido se deriva una utilización preferida como acristalamiento de seguridad en un material compuesto laminado con capas intermedias poliméricas. En este caso, al menos un vidrio se ha provisto en la zona de los bordes con un recubrimiento opaco. La utilización preferida es un acristalamiento de seguridad para un vehículo con efecto balístico protector.

Otra utilización preferida del panel de vidrio de borosilicato recubierto es la de ventana para horno de cocción, especialmente en el caso de un horno con limpieza pirolítica. Puesto que en la pirolisis se alcanzan mayores temperaturas, esta forma de ejecución es ventajosa en virtud de la mayor estabilidad a la temperatura frente a los vidrios para horno habituales de vidrio de sosa y cal pretensado.

Otra utilización preferida son los acristalamientos recubiertos protectores contra incendios con vidrios individuales o compuestos laminados de paneles de vidrio de borosilicato.

En la siguiente tabla 1 se reproducen seis composiciones ejemplares para el correspondiente componente de vidrio.

Se puede apreciar especialmente, que la temperatura de reblandecimiento de los ejemplos 1 a 3, así como 5 y 6 se sitúa entre 600 y 645º, y que en los tres primeros componentes de vidrio el coeficiente de dilatación lineal térmica se sitúa en aproximadamente 5. También se indican la temperatura de elaboración Va, en la cual $\log(\eta) = 4$.

El ejemplo 4 es un componente fundente de vidrio como el que se utiliza preferentemente para cerámicas de vidrio. Este tiene una temperatura de reblandecimiento más elevada y una proporción de óxido de sodio superior a 5% en mol.

Los ejemplos 5 y 6 tienen una proporción algo mayor de óxido de bismuto, pero a su vez una temperatura de reblandecimiento más baja que el ejemplo 4, de modo que estos también son adecuados para sustratos de vidrio que requieren una temperatura de cochura más baja.

Tabla 1 (datos de composiciones en % en mol)

	Vidrio 1	Vidrio 2	Vidrio 3	Vidrio 4	Vidrio 5	Vidrio 6
SiO_2	62,9	62	61,3	66,5	63,0	61,4
Al_2O_3	4,8	3,5	3,3	5,45	3,5	3,6
Bi_2O_3	1,45	1,4	1,6	2,4	2,2	2,2
B_2O_3	22,25	23	22,5	19,1	20,1	20,4
Li_2O	7,3	9,8	10,7		10,5	10,6
Na_2O	1,3	0,3		6,55		

K_2O			0,6		0,7	0,7
ZrO_2						1,1
Σ R_2 O / Al_2O_3	1,8	2,9	3,2	1,2	3,2	3,1
CTE [20; 300ºC] * ppm/K	4,7	4,8	5,1	5,4	5,3	5,3
Tg [ºC]	460	470	470	480	460	465
Ew [ºC]	645	610	600	700	600	605
Va [ºC]	955	860	840	1075	855	860

Los ejemplos de vidrio 1 a 4 representados en la Tabla 1 se elaboraron en forma de polvo finamente molido con ayuda de un aceite serigráfico obtenible comercialmente, con mezcladura de 45% en vol de un pigmento de espinela de Cu-Cr para dar una pasta negra capaz de ser depositada, y por medio de un procedimiento de serigrafiado se depositó sobre un vidrio de borosilicato con un coeficiente de dilatación térmica lineal α de 3,3 * 10^{-6} /K.

La cochura de las capas tuvo lugar en un horno de pretemplado convencional.

La Tabla 2 reproduce las condiciones de cochura y los grosores de capa obtenidos, así como los valores de color en el espacio de color $L^* a^* b^*$. Las temperaturas indicadas como temperaturas de cochura se midieron sobre el propio sustrato.

Se puede apreciar que con todas las cuatro composiciones de vidrio se pudieron preparar capas negras con elevado brillo.

Además, las capas introducidas conforme a la invención poseen una elevada estabilidad mecánica, por lo tanto son resistentes a los arañazos y ni después del tratamiento en autoclave de un material compuesto ni después del curvado de vidrio se pudieron detectar variaciones de color.

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Condición de cochura	670ºC / 3 min	670ºC / 10 min	670ºC / 10 min	700ºC / 10 min
Grosor de capa [µm]	7,9	5,9	5,2	
Valores de color: L*	25,7	26,55	25,5	25,7
a*	-0,03	-0,07	-0,03	-0,01
b*	-0,81	-0,97	-0,87	-0,63

La resistencia a los arañazos se determinó con ayuda de un esclerómetro (Elcometer 3092). Un esclerómetro es una varilla para medir durezas. Este mide la dureza moviendo sobre la superficie una punta WC de 1 mm con una determinada fuerza de presión.

El cuerpo del dispositivo contiene un mango con punta, provisto de un cierre de tornillo, sobre el cual ejerce presión un resorte con una escala impresa.

La fuerza de presión del resorte se ajusta mediante un tornillo de bloqueo. Al comprimir el resorte aumenta la

presión con la cual la punta presiona contra la superficie de la probeta. Por arañado lineal con presión creciente se puede determinar el punto en el cual la punta deja una huella, respectivamente daña el recubrimiento.

En los ejemplos de ejecución se examinó la resistencia a los arañazos con cargas de 1000 g, 1500 g y 2000 g. Los recubrimientos conformes a la invención no presentaban ninguna huella de arañazo después de estos ensayos.

En los ejemplos de ejecución se examinó la estabilidad química con diferentes sustancias durante un tiempo de contacto de 24 h a la temperatura ambiente: las sustancias de ensayo ácido cítrico (10%), ácido acético (5%) y etanol se aplicaron sobre las probetas decoradas y después de un tiempo de contacto de 24 h se lavaron con agua. El comportamiento a la limpieza se examinó, además, por utilización de productos de lavado habituales en el comercio tales como Sidolin® Citrus y un limpiador alcalino (Bref®). Visualmente se pudo comprobar que después del ensayo con las sustancias anteriormente citadas no se pudieron detectar daños, ni manchas o rastros de limpiador en la capa decorada.

En otro ejemplo de ejecución 5, el fundente de vidrio conforme al ejemplo 1 se elaboró a una pasta coloreada de color gris utilizando 45% de una mezcla de pigmentos obtenibles comercialmente negro, blanco y azul en base a espinelas, respectivamente rutilo (TiO_2) y aceite serigráfico.

En otra ejemplo de ejecución 6, el fundente de vidrio conforme al ejemplo 1 se elaboró a una pasta coloreada de blanco utilizando 45% de un pigmento blanco obtenible comercialmente, en base de rutilo (TiO_2) y aceite serigráfico.

La deposición se efectuó con la técnica convencional de serigrafiado sobre un sustrato plano de vidrio de tipo borosilicato, de SCHOTT AG. La cochura se efectuó igualmente en un horno habitual en el comercio:

Nº de vidrio	Ejemplo 1
Condición de cochura	690ºC/15’
Valores de color:	
L^*	88,2
a*	-1,7
b*	-1,5

En otro ejemplo de ejecución 7 se aplicó un color negro a base de la composición de vidrio nº 4 sobre un sustrato ya ceramizado de un panel de cerámica de vidrio transparente con dilatación nula - ROBAX® de SCHOTT AG.

La cochura del color tuvo lugar a aproximadamente 720ºC durante 10 minutos en un horno convencional, para dar lugar a un decorado opaco con un grosor de capa de 5,2 µm.

En otro ejemplo de ejecución 8 el fundente de vidrio con una composición conforme al vidrio 2 se molió a un polvo de vidrio con un tamaño medio de grano de 1,8 µm.

85% en peso del polvo de vidrio obtenido se mezclaron con 15% en peso de un pigmento blanco habitual en el comercio, constituido por rutilo, y con adición de un agente orgánico de empastado a base de aceite se elaboró a una pasta. La relación de empastado era 10 partes en peso de polvo por 6,5 partes en peso de aceite.

La pasta se homogeneizó de manera habitual mediante un molino de tres rodillos. Con la pasta obtenida (viscosidad de 2,5 Pa·s con una velocidad de cizalla de 200 s^{-1} y una temperatura de 23ºC) se recubrió un sustrato de vidrio a base de un vidrio de borosilicato de tipo FIOLAX®, vidrio nº 8412 de la sociedad SCHOTT AG con una dilatación térmica de 4,9 x 10^{-6} /K en el intervalo de temperaturas de 20-300ºC.

Este tipo de vidrio se emplea preferentemente para medios de envasado farmacéutico. El recubrimiento se efectuó con el procedimiento de serigrafiado. El sustrato de vidrio recubierto se sometió a cochura en un horno. En la cochura, los sustratos de vidrio, secados e impresos, se introdujeron en un horno precalentado a 400ºC. Con una tasa de calefacción de 15ºC/min se calentaron los sustratos de vidrio a 650ºC, tiempo de mantenimiento 5 minutos. Después, el horno se enfrió rápidamente con la puerta abierta.

Después de la cochura se midió un grosor medio de capa de 10 µm. El examen del recubrimiento a simple vista y bajo el microscopio óptico no mostró indicios de grietas ni desprendimientos. La resistencia a la abrasión del recubrimiento se evaluó en el ensayo de rallado con una regla metálica. La arista de la regla metálica se pasó arañando sobre la superficie impresa y se pudo apreciar que no habían desprendido raspaduras de los componentes del recubrimiento.

El brillo y la aspereza del recubrimiento correspondían, por lo tanto, a las exigencias.

La estabilidad química se examinó conforme a las exigencias impuestas a los medios de vidrio para envasado farmacéuticos.

De acuerdo con la norma DIN ISO 4794 se examinó la estabilidad frente al ácido clorhídrico (1 hora en ácido clorhídrico C = 2 mol/l a 23ºC). La evaluación de la variación de color se efectuó conforme a ASTMC 724-01 en clases entre 1 y 7. En este caso, 1 significa “ningún ataque visible” y 7 “eliminación total del color”. El examen tuvo como resultado una clasificación en la clase 1, es decir ausencia de ataque visible.

Conforme a ASTMC 724-91 se examinó la estabilidad química frente a ácido cítrico al 10% (15 minutos a 20ºC). También aquí resultó la clasificación en la clase 1, es decir ausencia de ataque visible.

De acuerdo con EP 7, 8, 2013 se evaluó la estabilidad hidrolítica bajo condiciones de autoclave durante 1 hora a 121ºC con subsiguiente examen visual de la variación de color según ASTMC 724-91. Resultó la clasificación en la clase 1 “ausencia de ataque reconocible”.

Por lo tanto, los exámenes pusieron de manifiesto la excelente estabilidad química de los recubrimientos conformes a la invención para aplicaciones como medios de envasado farmacéuticos.

Descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra esquemáticamente un sustrato de vidrio a partir de un vidrio de borosilicato, el cual en la zona de los bordes está provisto de un recubrimiento 2, el cual ópticamente da la impresión de un marco.

Se entiende, que el recubrimiento conforme a la invención es también adecuado, por ejemplo, para la aplicación de escalas como límite de campo de un área de cocción, así como para la aplicación de inscripciones.

La Fig. 2 muestra el comportamiento de la transmisión de diferentes recubrimientos.

Sobre el eje x se indica la longitud de onda en µm y sobre el eje Y, la transmisión en %.

La curva 3 muestra el transcurso de la transmisión de un esmalte de una sola capa obtenible comercialmente. En este caso se trata de un glaseado constituido por una frita de vidrio con elevada proporción de óxido de bismuto y pigmentos, los cuales contienen componentes de Cr y Cu.

Se puede ver, que a partir de un intervalo de longitudes de onda superior a 450 µm la transmisión se sitúa por encima de 1% y se incrementa hasta 2%. Por lo tanto, el recubrimiento no es opaco.

La curva 4 muestra el recubrimiento obtenido y sometido a cochura del ejemplo 2 y la curva 5, el del ejemplo 3 de la Tabla 1.

Se puede ver, que en los dos recubrimientos la transmisión sobre toda la zona de longitudes de onda de la luz visible se sitúa claramente por debajo de 0,5%.

Por lo tanto, el recubrimiento es opaco.

Mediante la invención se pudo preparar un recubrimiento de esmalte bien depositable, barato y opaco para vidrios con bajos coeficientes de dilatación térmica.

La Fig. 3 muestra una representación esquemática de un acristalamiento de seguridad antibalas. Este comprende un sustrato 1 constituido por una pluralidad de capas de vidrio y/o de cerámica de vidrio, así como de capas poliméricas, las cuales se han laminado en forma de un material compuesto.

En la zona de los bordes, el vidrio está provisto de un recubrimiento opaco 2, el cual forma un marco que, por ejemplo, cubre costuras de encolado.

La Fig. 4 muestra esquemáticamente una sección del vidrio representado en la Fig. 3. Se puede ver, que las capas externas del material compuesto sobresalen y que el recubrimiento opaco 2 está dispuesto, en parte, entre los vidrios del material compuesto y, en parte, sobre el lado inferior del material compuesto.

El material de recubrimiento conforme a la invención posee una elevada resistencia a los arañazos y no se decolora en el tratamiento en autoclave del material compuesto.

La Fig. 5 muestra un medio de envasado 6 farmacéutico en forma de una ampolla de vidrio. El recubrimiento conforme a la invención se puede utilizar en este caso, por ejemplo, para la aplicación de una marca 7 o una inscripción 8.

REIVINDICACIONES

1. Sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio provisto con un recubrimiento con un coeficiente de dilatación térmica lineal α a 20ºC hasta 300ºC de hasta 5,5 * 10^{-6}, depositándose el recubrimiento mediante un material fundente de vidrio el cual comprende al menos un pigmento, así como un componente de vidrio, conteniendo el componente de vidrio:

SiO_2	58-65% en mol,
Al_2O_3	2,5-6% en mol,
Bi_2O_3	0,5-2% en mol,
B_2O_3	18-25% en mol,

con al menos 2,5% en mol de al menos un óxido del grupo LiO_2, Na_2O y K_2O, en donde la relación de óxidos alcalinos a óxido de aluminio Σ R_2O/ Al_2O_3 es menor que 6,

en donde el recubrimiento se ha diseñado opaco, y

en donde componente de vidrio presenta una temperatura de reblandecimiento E_w menor que 680ºC.

2. Sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio provisto con un recubrimiento según la reivindicación 1, en donde la relación de óxidos alcalinos a óxido de aluminio Σ R_2O/ Al_2O_3 es mayor que 1 y menor que 4,5.

3. Sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio provisto con un recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, conteniendo el componente de vidrio:

Li_2O	0-15% en mol,
Na_2O	0-12% en mol,
K_2O	0-4% en mol.

4. Sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio provisto con un recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el componente de vidrio contiene además: ZrO_2 y/o TiO_2 hasta 2% en mol y/o óxidos alcalinotérreos, especialmente MgO, CaO, BaO o SrO, y/o ZnO hasta respectivamente 3% en mol.

5. Sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio provisto con un recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el material fundente de vidrio está conformado como pasta con un componente de vidrio molido, presentando el componente de vidrio una distribución media de tamaños de partícula con d_{50} entre 1,2 y 2,5 µm.

6. Sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio provisto con un recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el recubrimiento presenta un grosor superior a 4 µm.

7. Material fundente de vidrio para depositar un recubrimiento opaco con al menos un pigmento, así como un componente de vidrio, comprendiendo el componente de vidrio

SiO_2	58-65% en mol,
Al_2O_3	2,5-6% en mol,
Bi_2O_3	0,5-2% en mol,
B_2O_3	18-25% en mol,

con al menos 2,5% en mol de al menos un óxido del grupo LiO_2, Na_2O y K_2O, en donde la relación de óxidos alcalinos a óxido de aluminio Σ R_2O/ Al_2O_3 es menor que 6, en donde el

material fundente de vidrio está conformado como pasta con un componente de vidrio molido, en donde el componente de vidrio molido presenta una distribución de tamaños de partícula con d_{50} entre 1,2 y 2,5 µm, y en donde el componente de vidrio presenta una temperatura de reblandecimiento E_w inferior a 680ºC.

8. Procedimiento para el recubrimiento de un sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio, en donde se utiliza un material fundente de vidrio según la reivindicación precedente, el cual se somete a cochura a una temperatura inferior a 750ºC, preferentemente inferior a 700ºC.

9. Procedimiento para el recubrimiento de un sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio según la reivindicación precedente, caracterizado porque el material fundente de vidrio se deposita mediante un procedimiento de

impresión.

10. Procedimiento para el recubrimiento de un sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio según la reivindicación precedente, caracterizado porque el material fundente de vidrio se somete a cochura durante un proceso de pretensado.

11. Procedimiento para el recubrimiento de un sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio según la reivindicación precedente, caracterizado porque el sustrato se curva apilado junto con al menos un ulterior sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio, preferentemente a una temperatura inferior a 650ºC, de modo particularmente preferido inferior a 630ºC.

12. Material compuesto de vidrio laminado antibalas, vidrio para ventana de chimeneas, panel de vidrio para ventana de horno de cocción de pirolisis, panel de vidrio protector contra incendios, lámpara o medio de envasado farmacéutico, que comprende un sustrato de vidrio o de cerámica de vidrio provisto con un recubrimiento basado en un fundente de vidrio según una de las reivindicaciones 1 a 6 precedentes.

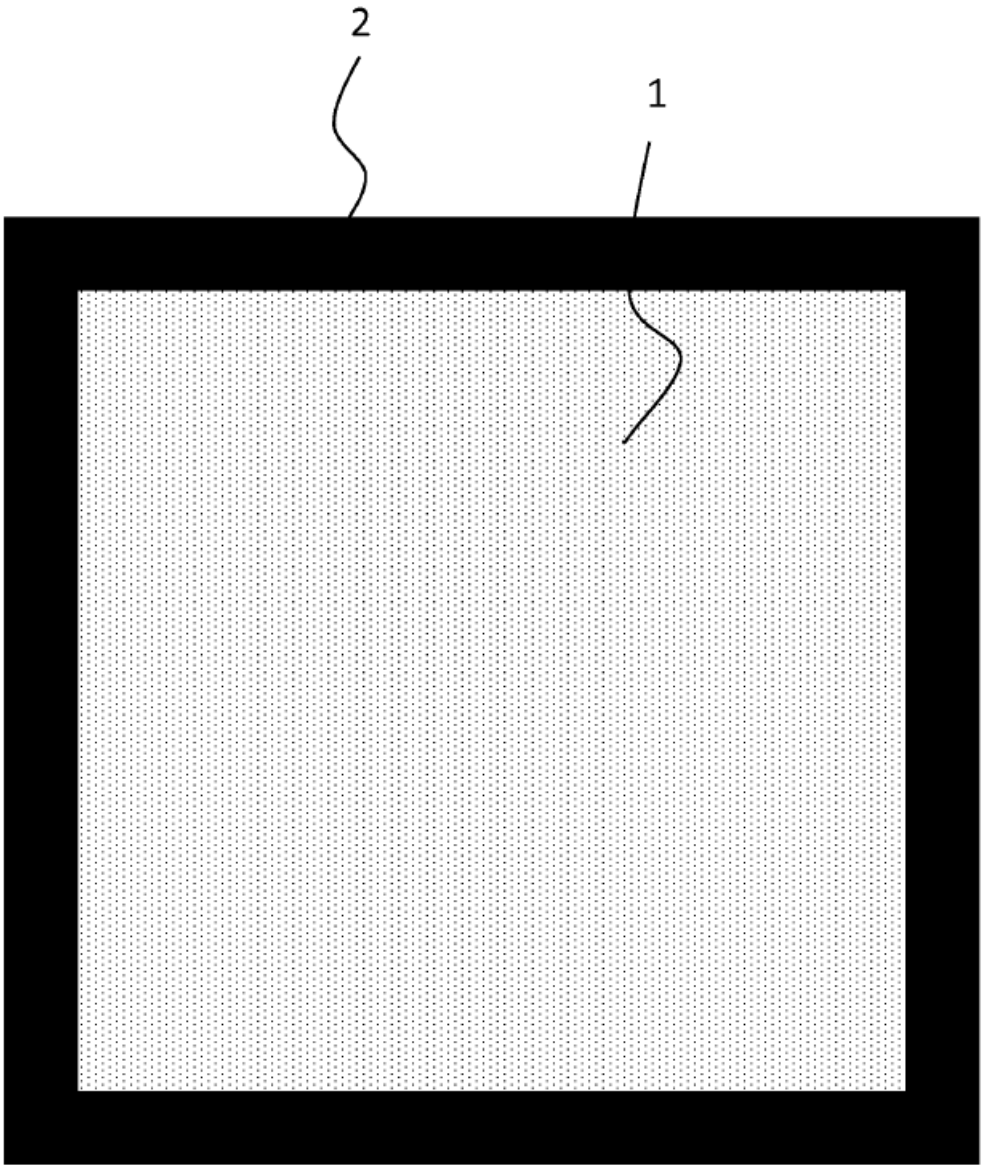

Fig. 1

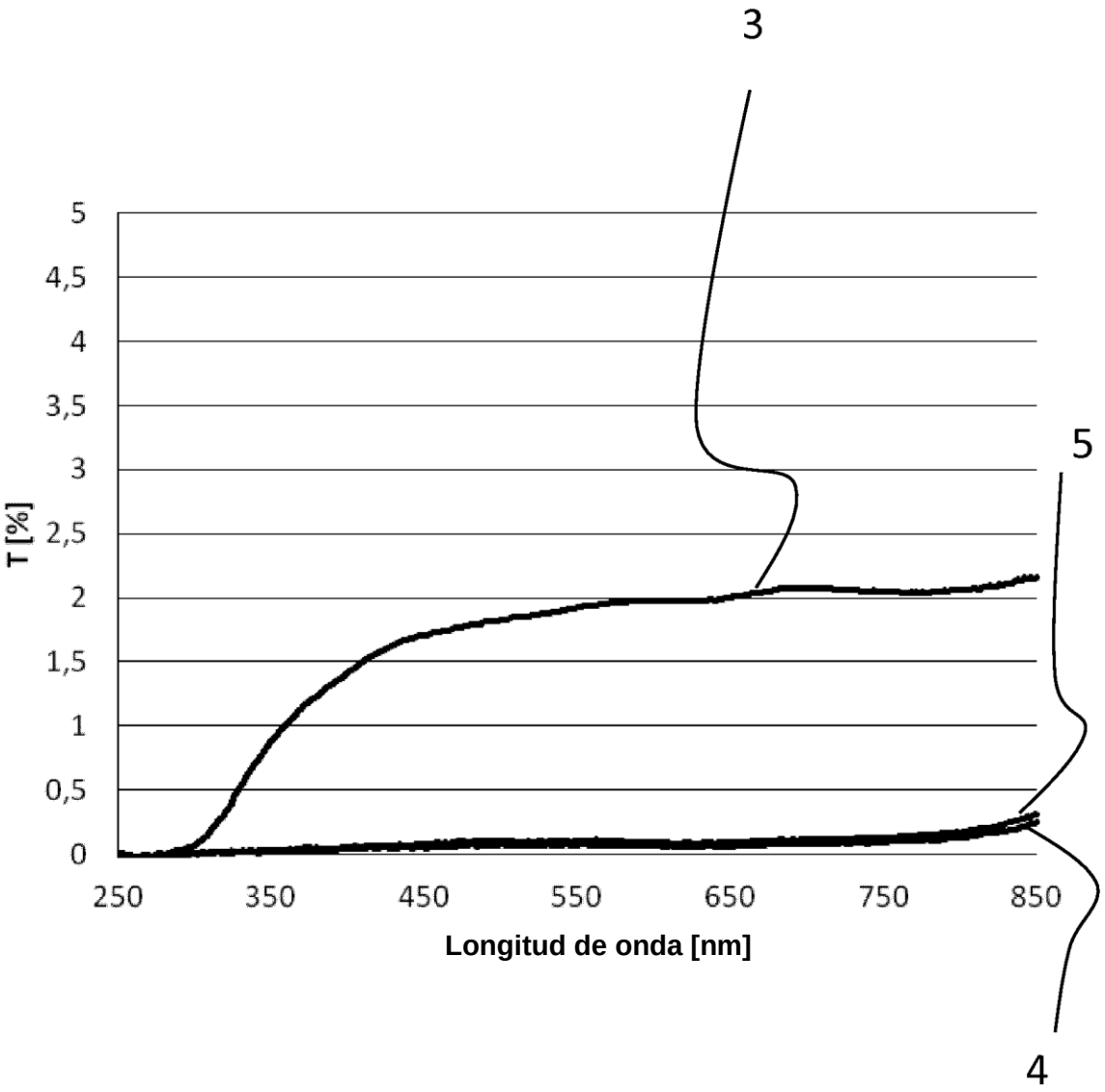
3
5
4
T [%]
5
4,5
4
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
250
350
450
550
650
750
850
Longitud de onda [nm]

Fig. 2

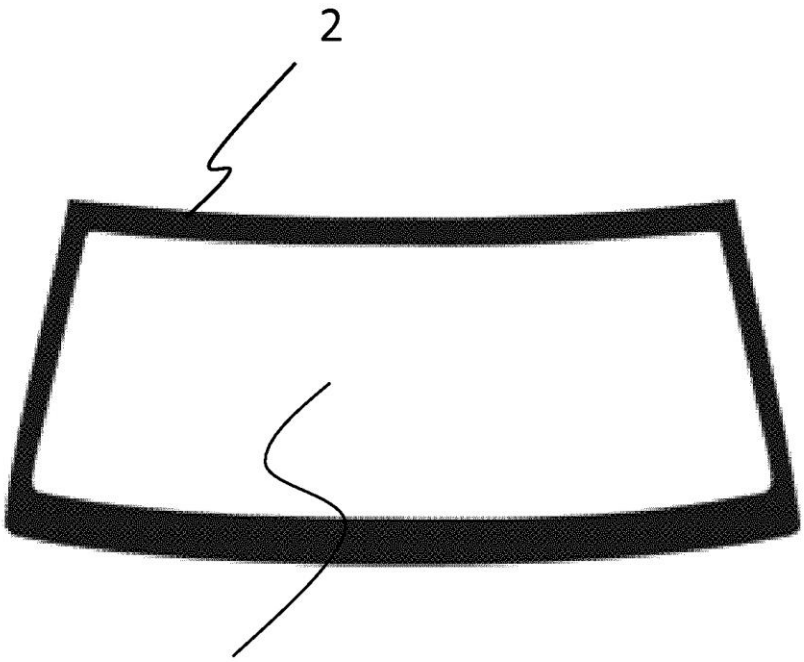

Fig. 3

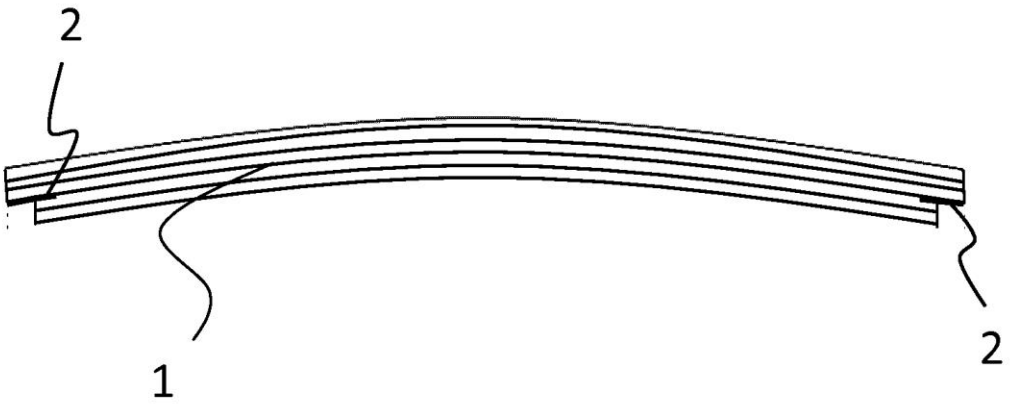

Fig. 4

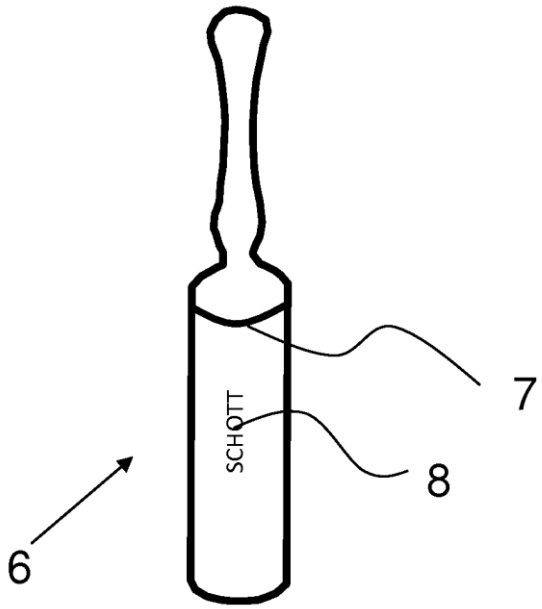

Fig. 5