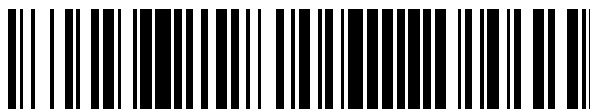


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 257**

51 Int. Cl.:

C03C 8/04 (2006.01)

C03C 8/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.08.2012** **PCT/US2012/053010**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013** **WO13043340**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2012** **E 12762448 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019** **EP 2758349**

54 Título: **Materiales de fritas con base de vanadio y métodos para preparar los mismos**

30 Prioridad:

21.09.2011 US 201113238358

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

20.07.2020

73 Titular/es:

GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)

2300 Harmon Road

Auburn Hills MI 48326, US

72 Inventor/es:

DENNIS, TIMOTHY A.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 774 257 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

Materiales de fritas con base de vanadio y métodos para preparar los mismos

5 Campo de la invención

Determinadas realizaciones ilustrativas de la presente invención se refieren a materiales de fritas mejorados para artículos de vidrio (p. ej., para usar en vidrio aislante al vacío o unidades VA con vacío), y/o métodos para fabricar los mismos, así como artículos que incluyen dichos materiales de fritas mejorados y/o a los métodos para fabricar los mismos. Más especialmente, determinadas realizaciones ilustrativas se refieren a materiales de fritas con base de vanadio que tienen un punto de fusión reducido, y/o métodos para fabricar los mismos. En determinadas realizaciones ilustrativas, se utilizan sellos aislados mejorados junto con unidades de vidrio aislante al vacío (VA con vacío), y/o se proporciona un método para sellar unidades VA con vacío con los sellos mejorados.

15 Antecedentes y sumario de realizaciones ilustrativas de la invención

Las unidades de VA con vacío se conocen en la técnica. Por ejemplo, véanse las patentes US-5.664.395, US-5.657.607 y US-5.902.652.

20 Las Figs. 1-2 ilustran una unidad de VA con vacío convencional (unidad de VA con vacío o unidad de VA con vacío). La unidad 1 de VA con vacío incluye dos sustratos 2 y 3 de vidrio espaciados separados que encierran un espacio 6 evacuado o de baja presión entre los mismos. Las láminas/sustratos 2 y 3 de vidrio están interconectados por un sello de borde o periférico de vidrio 4 de soldadura fundido y un conjunto de pilares o separadores 5 de soporte.

25 Un tubo 8 de bombeo está sellado herméticamente mediante el vidrio 9 de soldadura hasta una abertura u orificio 10 que pasa desde una superficie interior de la lámina 2 de vidrio hasta el fondo de una cavidad 11 en la cara exterior de la lámina 2. Se fija un vacío para bombear al tubo 8 de bombeo, de modo que la cavidad interior entre los sustratos 2 y 3 pueda evacuarse para crear un área o espacio 6 de baja presión. Tras la evacuación, el tubo 8 se funde para sellar el vacío. La cavidad 11 retiene el tubo sellado 8. De forma opcional, puede incluirse un "getter" químico 12 en la cavidad 13.

30 Las unidades de VA con vacío convencionales, con sus sellos 4 periféricos de vidrio de soldadura fundidos, se han fabricado como sigue. Inicialmente se deposita una fritas de vidrio en una solución (en última instancia para formar un sello 4 de borde de vidrio de soldadura) alrededor de la periferia del sustrato 2. El otro sustrato 3 se coloca sobre la parte superior del sustrato 2 para intercalar los separadores 5 y la fritas de vidrio/solución entre los mismos. Todo el conjunto que incluye las láminas 2, 3, los separadores, y el material de sellado se calienta a continuación a una temperatura de aproximadamente 500 °C, momento en el que la fritas de vidrio se funde, moja las superficies de las láminas 2, 3 de vidrio y, finalmente, forma un sello 4 hermético periférico o de borde. Esta temperatura de aproximadamente 500 °C se mantiene durante aproximadamente de una a ocho horas. Tras la formación del sello de borde periférico 4 y del sello alrededor del tubo 8, el conjunto se enfría a temperatura ambiente. Se observa que la columna 2 de la patente US-5.664.395 afirma que una temperatura de procesamiento de VA con vacío convencional es de aproximadamente 500 °C durante una hora. Los inventores de la patente US-5.664.395, Lenzen, Turner y Collins, declaran que "el proceso de precinto de borde es actualmente bastante lento: de forma típica, la temperatura de la muestra se aumenta a 200 °C por hora y se mantiene durante una hora a un valor constante que varía de 430 °C a 530 °C dependiendo de la composición del vidrio de soldadura". Tras la formación del sello 4 de borde, se extrae un vacío a través del tubo para formar un espacio 6 de baja presión.

Se conoce en la técnica la composición de sellos de borde convencional. Véanse, por ejemplo, las patentes US-3.837.866; US-4.256.495; US-4.743.302; US-5.051.381; US-5.188.990; US-5.336.644; US-5.534.469; y US-7.425.518, y también la publicación de EE. UU. n.º 2005/0233885. El documento WO 2012/115796, según el Art 54 (3) del CEP, también se refiere a precintos de borde.

Desafortunadamente, las altas temperaturas y largos tiempos de calentamiento anteriormente mencionados de todo el conjunto utilizados en la formulación del precinto 4 de borde son no deseables. Este es especialmente el caso en que se prefiere utilizar un sustrato o sustratos 2, 3 de vidrio reforzado con calor o templado en la unidad de VA con vacío. Como se muestra en las Figs. 3-4, el vidrio templado pierde resistencia al templado al exponerse a altas temperaturas como función del tiempo de calentamiento. Además, dichas altas temperaturas de procesamiento pueden afectar adversamente a ciertos recubrimientos de baja emisividad, que pueden aplicarse a uno o ambos sustratos de vidrio en determinados casos.

60 La Fig. 3 es un gráfico que ilustra cómo el vidrio de placa templado de modo completamente térmico pierde el templado original tras ser expuesto a distintas temperaturas durante distintos periodos de tiempo, donde la tensión de fluencia central original es de 3200 MU por pulgada. El eje x en la Fig. 3 es exponencialmente representativo del tiempo en horas (de 1 a 1000 horas), mientras que el eje y es indicativo del porcentaje de resistencia de templado original restante tras la exposición al calor. La Fig. 4 es un gráfico similar a la Fig. 3, salvo que el eje x en la Fig. 4 se extiende de cero a una hora de forma exponencial.

En la Fig. 3 se ilustran siete curvas distintas, indicando cada una de ellas una exposición a temperatura distinta en grados Fahrenheit (°F). Las distintas curvas/líneas son 400 °F (a través de la parte superior del gráfico de la Fig. 3), 500 °F, 600 °F, 700 °F, 800 °F, 900 °F, y 950 °F (la curva inferior del gráfico de la Fig. 3). Una temperatura de 900 °F equivale a aproximadamente 482 °C, que está dentro del intervalo utilizado para conformar la junta 4 periférica de vidrio de soldadura convencional mencionada anteriormente en las Figs. 1-2. Por lo tanto, es importante destacar la curva de 900 °F en la Fig. 3, marcada con el número 18 de referencia. Como se muestra, solo el 20 % de la resistencia de templado original permanece después de una hora a esta temperatura (900 °F o 482 °C). Dicha pérdida significativa (es decir, 80 % de pérdida) de resistencia de templado puede ser no deseable.

Como se observa en las Figs. 3-4, el porcentaje de la resistencia al templado remanente varía en función de la temperatura a la que se expone el vidrio templado. Por ejemplo, a 900 °F (482 °C) solo queda aproximadamente un 20 % de la resistencia al templado original. Además, cuando la temperatura a la que se expone la lámina se reduce a 800 °F, aproximadamente 428 °C, la cantidad de resistencia restante es de aproximadamente 70 %. Por último, una reducción en la temperatura a aproximadamente 600 °F, aproximadamente 315 °C, da lugar a aproximadamente un 95 % de resistencia de templado original restante de la lámina. Como se apreciará, se prefiere reducir cualquier pérdida de resistencia de templado como resultado de exponer una lámina templada de vidrio a temperaturas elevadas.

Como se ha mencionado anteriormente, la creación de unidades de VA con vacío incluye la creación de un sello hermético que pueda soportar la presión aplicada procedente del vacío creado en el interior de la unidad. Como también se ha explicado anteriormente, la creación del sello puede implicar, de forma convencional, temperaturas de, o superiores a, 500 °C. Estas temperaturas son necesarias para obtener una temperatura lo suficientemente alta como para que el material de fritada usado para el precinto se funda y forme el precinto necesario para las unidades VA con vacío. Como se ha mostrado anteriormente, dicha temperatura puede dar lugar a una reducción de la resistencia en unidades VA con vacío que utilizan vidrio templado.

Una solución convencional para sellar los sustratos de vidrio entre sí es usar una resina epoxídica. Sin embargo, en el caso de las unidades de VA con vacío, las composiciones epoxi pueden ser insuficientes para mantener un sello en un vacío. Además, las composiciones epoxi pueden ser susceptibles a factores medioambientales que pueden reducir aún más su eficacia cuando se aplican a las unidades de VA con vacío.

Otra solución convencional es utilizar una solución de fritada que contiene plomo. Como es sabido, el plomo tiene un punto de fusión relativamente bajo. Por tanto, puede que no sea necesario que las temperaturas para sellar las unidades de VA con vacío sean tan altas como para otros materiales de fritada, por lo que es posible que la resistencia de templado de sustratos de vidrio templado no se reduzca en la misma medida requerida para otros materiales basados en fritada. Sin embargo, aunque las fritas basadas en plomo pueden resolver los problemas estructurales anteriores, el uso de plomo en la fritada puede crear nuevos problemas. Específicamente, las consecuencias para la salud de la población derivadas de los productos que contienen plomo. De forma adicional, ciertos países (p. ej., en la Unión Europea) pueden imponer requisitos estrictos sobre la cantidad de plomo contenida en un producto dado. De hecho, algunos países (o clientes) pueden requerir productos que estén completamente libres de plomo.

Por lo tanto, se apreciará que se estén buscando continuamente técnicas para crear precintos mejorados para artículos de vidrio. También se apreciará que exista una necesidad en la técnica de precintos y similares mejorados que puedan integrarse con unidades de vidrio templado, tales como, por ejemplo, unidades de VA con vacío. Los precintos pueden estar diseñados para permitir una temperatura de sellado reducida, de modo que el vidrio recocido o templado pueda sellarse sin un impacto negativo sobre las propiedades del vidrio.

En determinadas realizaciones ilustrativas, un material de fritada puede proporcionar al vidrio una unión de fritada suficiente para fines de VA con vacío (p. ej., en términos de resistencia estructural). En determinadas realizaciones ilustrativas, la fritada provista puede proporcionar propiedades de humectación adecuadas al vidrio. En determinadas realizaciones ilustrativas, la fritada puede sellar y tener una resistencia estructural y una estructura vítrea homogénea para proporcionar una barrera adecuada para evitar la degradación al vacío en, por ejemplo, unidades de VA con vacío durante un período de tiempo.

En determinados casos, las mejoras en el flujo en estado fundido pueden permitir un fritada mejorada que se adapte a la expansión del vidrio y/o aumenten las tolerancias del proceso a las variaciones de perlas de la fritada. La mejora en las propiedades de humectación y de unión de un material de fritada puede aumentar el rendimiento de VA con vacío reduciendo los fallos de unión de la fritada al vidrio. Una reducción en la cristalización puede facilitar, adicional o alternativamente, que una composición seleccionada se utilice en diferentes entornos de calentamiento (p. ej., un precinto interno, un precinto externo, etc.).

En determinadas realizaciones ilustrativas se proporciona un material de fritada que tiene una composición. El material de fritada es según la reivindicación 1.

En determinadas realizaciones ilustrativas se proporciona una unidad de vidrio aislante al vacío (VA con vacío). La unidad de VA con vacío puede incluir un primer y un segundo sustratos de vidrio sustancialmente paralelos y separados. Se proporciona un precinto de borde alrededor de una periferia del primer y segundo sustratos para formar un precinto hermético entre ellos y que define al menos parcialmente una separación entre el primer y

segundo sustratos. La separación definida entre el primer y segundo sustratos está a una presión menor que la atmosférica. El precinto de borde incluye un material de fritas, por ejemplo, preparado a partir de una composición base como se describe en la presente descripción.

- 5 En determinadas realizaciones ilustrativas se proporciona un método para fabricar un material de fritas, como se define en la reivindicación 7.

En determinadas realizaciones ilustrativas, se proporciona un método para fabricar una unidad de vidrio aislante al vacío (VA con vacío), como se define en la reivindicación 14.

- 10 En determinadas realizaciones ilustrativas se proporciona un material de fritas que tiene una composición. El material de fritas incluye óxido de vanadio entre 45-50 % molar, óxido de bario (p. ej., carbonato de bario que se convierte en total o parcialmente en BaO) entre 20-23 % molar, y óxido de cinc entre 19-21 % molar. El material de fritas incluye al menos seis aditivos como se define en la reivindicación 1.

- 15 Entre 5 y 10 aditivos diferentes que se seleccionan entre: SnCl_2 , CuCl_2 , MoO_3 , TeO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_3 , y CsCO_3 .

Breve descripción de los dibujos

- 20 Estas y otras características y ventajas pueden comprenderse mejor y de forma más completa haciendo referencia a la siguiente descripción detallada de realizaciones ilustrativas junto con los dibujos, en los cuales:

la Figura 1 es una vista en sección transversal de una unidad de VA con vacío;

- 25 la Figura 2 es una vista en planta superior del sustrato inferior, sello de borde y separadores de la unidad de VA con vacío de la Fig. 1 tomada a lo largo de la línea de sección ilustrada en la Fig. 1;

- la Figura 3 es un gráfico que correlaciona el tiempo (horas) frente al porcentaje de resistencia de templado restante, que ilustra la pérdida de resistencia de templado original para una lámina de vidrio templada térmicamente después de su exposición a distintas temperaturas durante distintos periodos de tiempo;

- la Figura 4 es una gráfica que compara el tiempo frente al porcentaje de resistencia de templado que permanece similar al de la Fig. 3, excepto en que se proporciona un período de tiempo más pequeño en el eje x;

- 35 la Figura 5 es un corte transversal de una unidad de vidrio aislante al vacío según determinadas realizaciones ilustrativas;

la Figura 6 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para fabricar una unidad de vidrio aislante al vacío con un material de fritas según determinadas realizaciones ilustrativas;

- 40 las Figuras 7A-7D son gráficas que resumen propiedades de composiciones según determinadas realizaciones ilustrativas;

las Figuras 8A-8C son gráficas que resumen la calidad de composiciones según determinadas realizaciones ilustrativas;

- 45 la Figura 9 es un gráfico que muestra los resultados cuando se añaden elementos adicionales a las composiciones según determinadas realizaciones ilustrativas;

las figuras 10A-10C muestran gráficos que resumen los efectos de la adición de aditivos a las fritas con base de vanadio según determinadas realizaciones ilustrativas;

- 50 las figuras 11A-11C muestran gráficos que resumen la absorción en las longitudes de onda visible e infrarroja de fritas con base de vanadio según determinadas realizaciones ilustrativas; y

las figuras 12A-12C son gráficas que resumen las características de flujo de materiales de fritas ilustrativos según determinadas realizaciones ilustrativas.

- 55 **Descripción detallada de realizaciones ilustrativas de la invención**

- La siguiente descripción se proporciona con relación a varias realizaciones ilustrativas que pueden compartir características comunes, características, etc. Debe entenderse que una o más características de una realización cualquiera pueden combinarse con una o más características de otras realizaciones. Además, las características individuales o una combinación de características pueden constituir una o más realizaciones adicionales.

- 60 Determinadas realizaciones ilustrativas se refieren a unidades de vidrio (p. ej., unidades de VA con vacío) que incluyen dos sustratos de vidrio sellados con un precinto mejorado, p. ej., de o que incluyen un material de fritas con base de vanadio. El precinto mejorado incluye los siguientes materiales: óxido de vanadio, óxido de bario, y óxido de cinc. Además, las realizaciones ilustrativas incluyen cuatro o más de los compuestos definidos en la reivindicación 14.

La Figura 5 es una vista en sección transversal de una unidad de vidrio aislante al vacío según determinadas realizaciones ilustrativas. La unidad 500 de VA con vacío puede incluir un primer y un segundo sustratos 502a y 502b de vidrio que están separados y definen un espacio entre ellos. Los sustratos 502a y 502b de vidrio pueden conectarse mediante un precinto mejorado 504, de o que incluye una frita con base de vanadio. Los pilares 506 de soporte pueden ayudar a mantener el primer y segundo sustratos 502a y 502b separados entre sí en una relación sustancialmente paralela. Se apreciará que el CTE del sello mejorado 504 y los sustratos 502a y 502b de vidrio pueden coincidir sustancialmente entre sí. Esto puede ser ventajoso en términos de reducir la probabilidad de rotura del vidrio, etc. Aunque la Figura 5 se describe con relación a una unidad de VA con vacío, se apreciará que el precinto mejorado 504, de o que incluye una frita con base de vanadio, puede utilizarse junto con otros artículos y/o disposiciones que incluyen, por ejemplo, unidades de vidrio aislante (VA) y/u otros artículos.

La Figura 6 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para fabricar un material de frita a utilizar en la fabricación de una unidad de vidrio aislante al vacío según determinadas realizaciones ilustrativas. En la etapa 600, los compuestos base se combinan y colocan en un recipiente apropiado (p. ej., un recipiente resistente al calor, tal como, por ejemplo, un recipiente cerámico). En la etapa 602, el compuesto combinado se funde. Preferentemente, la temperatura para fundir el material combinado puede ser al menos 1000 °C. En determinadas realizaciones ilustrativas, el compuesto combinado se funde a 1000 °C durante 30 a 60 segundos. En determinadas realizaciones ilustrativas, el compuesto combinado se funde a 1100 °C durante 60 minutos. En determinadas realizaciones ilustrativas, el compuesto combinado se funde a 1200 °C durante 60 minutos. En determinadas realizaciones ilustrativas, la temperatura de fusión es un ciclo que incluye 500 °C durante 15 minutos, 550 °C durante 15 minutos, 600 °C durante 15 minutos, y un desnivel hasta 1000 °C durante 60 minutos.

Una vez que los compuestos combinados se han fundido, el material se puede enfriar en la etapa 604, p. ej., para formar una lámina de vidrio. Después del enfriamiento, el vidrio puede triturarse o molerse para obtener un material en forma de partículas finas en la etapa 606. En determinadas realizaciones ilustrativas, el tamaño del material en forma de partículas no puede ser mayor que aproximadamente malla 100. Una vez que el vidrio se ha molturado hasta obtener un polvo, se puede disponer entre los sustratos en la etapa 608. En determinadas realizaciones ilustrativas, el polvo se puede dispensar como una pasta con un aglutinante. Después se puede aplicar calor en la etapa 610 al sustrato de vidrio y al polvo. En determinadas realizaciones ilustrativas, el calor puede estar comprendido entre 300 °C y 400 °C, o más preferiblemente entre 325 °C y 375 °C. Se apreciará que cuando el calor de las temperaturas anteriores se aplica al vidrio templado que el vidrio templado puede perder una cantidad reducida de resistencia, en comparación a cuando se aplica calor en exceso de 350 °C de temperatura al vidrio templado. Por lo tanto, determinadas realizaciones ilustrativas preferiblemente implican una temperatura de fusión de la frita inferior a 500 °C, más preferiblemente inferior a 425 °C, y a veces inferior a 350 °C.

En determinadas realizaciones ilustrativas, los compuestos combinados incluyen los siguientes materiales: óxido de vanadio, óxido de bario, y óxido de cinc.

Las Figuras 7A-7D muestran gráficas que resumen propiedades de composiciones según determinadas realizaciones ilustrativas.

Las Tablas 1, a 6 no se corresponden con la invención.

La Tabla siguiente corresponde a los datos mostrados en la Figura 7A, donde aquellas composiciones con una calidad de fusión de menos de 4 (en una escala de 0 a 5) se han omitido de la tabla.

Tabla 1, Moles normalizados de la composición por lote								
V ₂ O ₅	BaO	ZnO	BaO/ZnO	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Tg (C)	Tx1 (C)	Puntuación
43,66 %	9,87 %	46,47 %	0,21			320	410	4
39,01 %	13,25 %	37,37 %	,35	2,18 %	8,20 %	312	430	4
47,33 %	12,96 %	24,41 %	0,53	9,95 %	5,53 %	305	380	4
50,24 %	23,38 %	21,39 %	1,33			320	425	4
51,54 %	26,26 %	16,46 %	1,60	5,75 %		320	410	4,5

Las fusiones que se muestran en la Figura 7A se aplicaron a un portaobjetos de vidrio de microscopio con una temperatura de 375 °C aplicada durante 15 minutos. La Figura 7B muestra un gráfico que incluye la temperatura de cristalización (primer pico de cristalización —modelos TX1— de la tabla anterior) de las fusiones anteriores. Según determinadas realizaciones ilustrativas, una temperatura preferida para Tx1 puede estar comprendida entre aproximadamente 375 °C y 425 °C, preferiblemente aproximadamente 400 °C.

La Figura 7C muestra las temperaturas de transición vítrea, T_g , en comparación con las fusiones anteriores. El gráfico que muestra los datos ilustrativos muestra que se pueden preferir valores de T_g entre aproximadamente 290 °C y 335 °C para las composiciones anteriores.

- 5 La Figura 7D incluye las fusiones anteriores en un gráfico que muestra la calidad del fundido en comparación con la relación de bario/cinc.

- 10 Las Figuras. 8A-8C muestran gráficos que resumen la calidad de las composiciones según determinadas realizaciones ilustrativas. La Figura 8A resume el porcentaje de V_2O_5 utilizado en determinadas composiciones ilustrativas. La Figura 8B resume el porcentaje de BaO utilizado en determinadas composiciones ilustrativas. La Figura 8C resume el porcentaje de ZnO utilizado en determinadas composiciones ilustrativas. Como se muestra en la gráficos ilustrativos, un porcentaje de vanadio entre aproximadamente 51 % y 53 % puede ser preferible según determinadas realizaciones ilustrativas.

- 15 A continuación, las Tablas 2A-2C muestran composiciones ilustrativas según determinadas realizaciones ilustrativas. De forma adicional, los ejemplos 7-15 de las tablas corresponden a los gráficos 8A-8C. Para las composiciones mostradas en las tablas siguientes, se usó el factor 1,287027979 de $BaCO_3$ para convertir a un compuesto de BaO resultante.

Tabla 2A										
	Porcentaje en peso				Pesos de la composición del lote para 25 gramos			Porcentaje en peso normalizado		
Ej.	V_2O_5	BaO	ZnO	Peso normal	V_2O_5	BaO	ZnO	V_2O_5	BaO	ZnO
1	60	30	10	0,23	13,800	8,880	2,300	55,24	35,55	9,21
2	52,5	25	10	0,27	14,175	8,687	2,700	55,45	33,99	10,56
3	45	20	10	0,31	13,950	7,980	3,100	55,73	31,88	12,39
4	45	10	20	0,32	14,400	4,118	6,400	57,79	16,53	25,68
5	52,5	10	25	0,28	14,700	3,604	7,000	58,09	14,24	27,66
6	60	10	30	0,25	15,000	3,218	7,500	58,33	12,51	29,16
7	52,5	25	10	0,24	12,600	7,722	2,400	55,45	33,99	10,56
8	57,5	25	10	0,25	14,375	8,044	2,500	57,69	32,28	10,03
9	47,5	25	10	0,28	13,300	9,009	2,800	52,97	35,88	11,15
10	52,5	27,5	10	0,26	13,650	9,202	2,600	53,63	36,15	10,22
11	57,5	27,5	10	0,25	14,375	8,848	2,500	55,88	34,40	9,72
12	47,5	27,5	10	0,27	12,825	9,556	2,700	51,13	38,10	10,77
13	52,5	22,5	10	0,28	14,700	8,108	2,800	57,40	31,66	10,93
14	57,5	22,5	10	0,26	14,950	7,529	2,600	59,61	30,02	10,37
15	47,5	22,5	10	0,29	13,775	8,398	2,900	54,94	33,49	11,57

Tabla 2B							
	Moles del lote			Moles normalizados			
Ej.	V_2O_5	BaO	ZnO	V_2O_5	BaO	ZnO	Tipo de vidrio
1	0,3037	0,1801	0,1132	50,87 %	30,17 %	18,95 %	amorfo
2	0,3049	0,1722	0,1298	50,24 %	28,38 %	21,39 %	vítreo
3	0,3064	0,1616	0,1522	49,41 %	26,05 %	24,54 %	amorfo
4	0,3177	0,0838	0,3156	44,31 %	11,68 %	44,01 %	amorfo
5	0,3194	0,0722	0,3400	43,66 %	9,87 %	46,47 %	amorfo
6	0,3207	0,0634	0,3584	43,19 %	8,54 %	48,27 %	amorfo
7	0,3049	0,1722	0,1298	50,24 %	28,38 %	21,39 %	vítreo
8	0,3172	0,1636	0,1233	52,51 %	27,08 %	20,41 %	vítreo
9	0,2912	0,1818	0,1370	47,74 %	29,80 %	22,46 %	vítreo
10	0,2949	0,1832	0,1255	48,85 %	30,35 %	20,80 %	vítreo
11	0,3073	0,1743	0,1194	51,12 %	29,00 %	19,87 %	vítreo

12	0,2811	0,1931	0,1323	46,35 %	31,83 %	21,81 %	vítreo
13	0,3156	0,1604	0,1344	51,70 %	26,28 %	22,01 %	vítreo
14	0,3278	0,1521	0,1274	53,97 %	25,05 %	20,98 %	vítreo
15	0,3021	0,1697	0,1421	49,20 %	27,65 %	23,15 %	vítreo

La puntuación mostrada en la Tabla 2C se basa en el depósito de la composición molida sobre un portaobjetos de vidrio del microscopio y calentamiento de la composición a aproximadamente 375 °C durante entre 10 y 30 minutos.

Tabla 2C					
Ejemplo	Tg (C°)	Tx2 (C°)	Tx2 (C°)	Tx1 – Tg	Puntuación
1	280	330	540	50	0,0
2	320	425	525	105	4,0
3	280	430	550	150	0,0
4	280	320	365	40	0,0
5	320	410	560	90	4,0
6	285	425	560	140	0,0
7	315	390	530	75	4,5
8	295, 325	415	535	90	5,0
9	320	420	525	100	4,5
10	325	410	540	85	4,5
11	315	395	530	80	4,5
12	330	415	560	85	4,0
13	315	400	530	85	5,0
14	305	395	530	90	4,0
15	320	395	525	75	4,5

5

La Figura 9 muestra un gráfico con los resultados de añadir elementos adicionales (p. ej., Bi₂O₃ y B₂O₃) a una frita con base de vanadio. Los datos correspondientes que se muestran en la Figura 9 también se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3								
Ej.	V ₂ O ₅	BaO	ZnO	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Tg(C)	Tx1(C)	Respuestas de DSC
1	65,39 %	14,87 %	12,46 %	0,00 %	7,28 %	320	430	medio débil
2	60,96 %	13,86 %	11,61 %	0,00 %	13,57 %	240	415	muy débil
3	69,71 %	15,85 %	13,28 %	1,16 %	0,00 %	315	405	picos intensos
4	64,69 %	14,71 %	12,32 %	1,08 %	7,20 %	325	440	muy débil
5	68,91 %	15,67 %	13,13 %	2,29 %	0,00 %	320	410	medio débil
6	64,00 %	14,56 %	12,19 %	2,13 %	7,12 %	320	425	muy débil
7	59,74 %	13,59 %	11,38 %	1,99 %	13,30 %	315	410	muy débil
8	60,34 %	13,72 %	11,49 %	1,00 %	13,43 %	315	400	muy débil
9	70,53 %	16,04 %	13,43 %	0,00 %	0,00 %	315	380	picos intensos

10

En determinadas realizaciones ilustrativas, una fuerte respuesta DSC puede corresponder a una buena calidad de refusión. En determinadas realizaciones ilustrativas, la adición de bismuto en concentraciones comprendidas entre aproximadamente 0 % y 3 % puede dar como resultado un aumento en la calidad del flujo de refusión.

15

En determinadas realizaciones ilustrativas, una frita que incluye V₂O₅, BaO, y ZnO puede incluir además uno o más aditivos. En determinadas realizaciones ilustrativas, los aditivos pueden estar entre aproximadamente 0,5 % y 15 % en peso. Según determinadas realizaciones ilustrativas, los aditivos pueden añadirse a una composición base que incluye entre aproximadamente 50 % y 60 % en peso de V₂O₅, 27 % y 33 % en peso de BaO, y 9 % y 12 % en peso de ZnO.

A continuación, las Tablas 4A-4D muestran los resultados de incluir aditivos a la composición de base de V_2O_5 , BaO y ZnO. La Tabla 4D muestra la calidad del fundido en una escala de aproximadamente 0 a 5 para cada una de las composiciones. Las Figuras 10A-10C muestran gráficas correspondientes a los datos mostrados en las tablas siguientes. Se usó un factor de 1,2870 de $BaCO_3$ para formar el BaO usado para los siguientes ejemplos.

5

Tabla 4A									
Ej	Pesos (g)					Pesos normalizados			
	V2O5	BaO	ZnO	Tipo de aditivo	Cantidad	V2O5	BaO	ZnO	Aditivo
1	52,5	22,5	10	TeO2	2	14,175	7,819	2,700	0,540
2	52,5	22,5	10	TeO2	4	13,650	7,529	2,600	1,040
3	52,5	22,5	10	Ta2O5	5	13,650	7,529	2,600	1,300
4	52,5	22,5	10	Ta2O5	10	13,125	7,240	2,500	2,500
5	52,5	22,5	10	Ti2O3	5	13,650	7,529	2,600	1,300
6	52,5	22,5	10	Ti2O3	10	13,125	7,240	2,500	2,500
7	52,5	22,5	10	SrCl2	2	14,175	7,819	2,700	0,540
8	52,5	22,5	10	SrCl2	4	13,650	7,529	2,600	1,040
9	52,5	22,5	10	GeO2	1	14,175	7,819	2,700	0,270
10	52,5	22,5	10	GeO2	2	14,175	7,819	2,700	0,540
11	52,5	22,5	10	CuO	1	14,175	7,819	2,700	0,270
12	52,5	22,5	10	CuO	2	14,175	7,819	2,700	0,540
13	52,5	22,5	10	AgO	1,5	14,175	7,819	2,700	0,405
14	52,5	22,5	10	AgO	3	14,175	7,819	2,700	0,810
15	52,5	22,5	10	Nb2O5	3	14,175	7,819	2,700	0,810
16	52,5	22,5	10	Nb2O5	6	13,650	7,529	2,600	1,560
17	52,5	22,5	10	B2O3	0,8	14,175	7,819	2,700	0,216
18	52,5	22,5	10	B2O3	1,6	14,175	7,819	2,700	0,432

Tabla 4B								
Ej	Porcentaje en peso normalizado				Composición en moles del lote			
	V2O5	BaO	ZnO	Aditivo	V2O5	BaO	ZnO	Aditivo
1	56,17	30,99	10,70	2,14	0,309	0,157	0,131	0,013
2	55,00	30,34	10,48	4,19	0,302	0,154	0,129	0,026
3	54,43	30,02	10,37	5,18	0,299	0,152	0,127	0,012
4	51,75	28,54	9,86	9,86	0,285	0,145	0,121	0,022
5	54,43	30,02	10,37	5,18	0,299	0,152	0,127	0,011
6	51,75	28,54	9,86	9,86	0,285	0,145	0,121	0,022
7	56,17	30,99	10,70	2,14	0,309	0,157	0,131	0,013
8	55,00	30,34	10,48	4,19	0,302	0,154	0,129	0,026
9	56,78	31,32	10,82	1,08	0,312	0,159	0,133	0,010
10	56,17	30,99	10,70	2,14	0,309	0,157	0,131	0,020
11	56,78	31,32	10,82	1,08	0,312	0,159	0,133	0,014
12	56,17	30,99	10,70	2,14	0,309	0,157	0,131	0,027
13	56,48	31,15	10,76	1,61	0,311	0,158	0,132	0,013
14	55,58	30,66	10,59	3,18	0,306	0,155	0,130	0,026
15	55,58	30,66	10,59	3,18	0,306	0,155	0,130	0,012
16	53,87	29,71	10,26	6,16	0,296	0,151	0,126	0,023
17	56,91	31,39	10,84	0,87	0,313	0,159	0,133	0,012

ES 2 774 257 T3

18	56,42	31,12	10,75	1,72	0,310	0,158	0,132	0,025
----	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------

Tabla 4C								
	Moles normalizados							
Ej	V2O5	BaO	ZnO	Aditivo	Tg (C)	Tx1 (C)	Tx2 (C)	Tx1 – Tg
1	50,57 %	25,71 %	21,53 %	2,20 %	315	400	525	85
2	49,48 %	25,16 %	21,07 %	4,30 %	315	420	530	105
3	50,68 %	25,76 %	21,58 %	1,99 %	320	450		130
4	49,69 %	25,26 %	21,16 %	3,90 %	320	450	530	130
5	50,71 %	25,78 %	21,59 %	1,92 %	305	390	495	85
6	49,75 %	25,29 %	21,18 %	3,77 %	295	390	470	95
7	50,56 %	25,70 %	21,53 %	2,21 %	315	405	530	90
8	49,47 %	25,15 %	21,06 %	4,32 %	315	400	530	85
9	50,83 %	25,84 %	21,64 %	1,68 %	315	395	530	80
10	49,99 %	25,41 %	21,28 %	3,31 %	315	400	530	85
11	50,56 %	25,71 %	21,53 %	2,20 %	315	385	525	70
12	49,47 %	25,15 %	21,06 %	4,31 %	320	395	545	75
13	50,61 %	25,73 %	21,55 %	2,12 %	305	390	525	85
14	49,55 %	25,19 %	21,10 %	4,16 %	300	380		80
15	50,68 %	25,76 %	21,58 %	1,98 %	315	425	550	110
16	49,69 %	25,26 %	21,16 %	3,89 %	325	440	465	115
17	50,66 %	25,75 %	21,57 %	2,02 %	315	410	540	95
18	49,66 %	25,25 %	21,14 %	3,95 %	320	405	545	85

Tabla 4D		
Ejemplo	Calidad del fundido a 375 °C, 15 min	Calidad del fundido a 350 °C, 15 min
1	5,0	4,0
2	4,5	4,0
3	4,5	2,0
4	5,0	2,0
5	4,5	4,5
6	5,0	5,0
7	5,5+	5,0
8	5,0	4,5
9	4,5	4,5
10	4,5	4,5
11	4,5	2,0
12	4,0	2,0
13	4,0	5,0
14	3,5	4,0
15	4,5	2,0
16	5,0	2,0
17	4,0	4,5
18	3,5	2,0

5 En determinadas realizaciones ilustrativas, la composición molar de un aditivo a una composición base es mayor que la que se muestra en las Tablas 4A-4D. La Tabla 5A muestra aditivos con una cantidad de aditivo aumentada (en una base

en % molar). La composición base utilizada con la cantidad de aditivo puede basarse en, por ejemplo, la composición base mostrada en la Fila 1 de las Tablas 4A-4D. Los aditivos que se muestran en la Tabla 5, en las cantidades seleccionadas que se muestran, pueden mejorar la calidad del fundido cuando se comparan con la composición base anterior. Una fusión de tipo Vítreo indica que un 'botón' del compuesto fundido sobre una placa de vidrio constituye una estructura vítrea homogénea. Sinterizado indica que el compuesto (en forma de polvo) se ha fundido entre sí, pero sigue en forma de polvo.

5

Tabla 5				
Ejemplo	Tipo de aditivo	Cantidad	Tipo de fusión (350 °C durante 20 minutos)	Adhesión al sustrato de vidrio.
1	CuCl	4,00 %	Vítrea	Sin adherencia
2	SnCl ₂	3,99 %	Vítrea	Sin adherencia
3	SnCl ₂	5,99 %	Vítrea, algo de fluidez	Algo adherente
4	SiO ₂	6,02 %	Más vítrea	Sin adherencia
5	Al ₂ O ₃	6,00 %	Vítrea	Sin adherencia
6	CeO ₂	4,00 %	Sinterizada	Sin adherencia
7	TeO ₂	3,99 %	Vítrea	Algo adherente
8	TeO ₂	6,01 %	Vítrea	Algo adherente
9	Tl ₂ O ₃	3,99 %	Vítrea, algo de fluidez	Sin adherencia
10	Tl ₂ O ₃	6,01 %	Vítrea, algo de fluidez	Sin adherencia

Por tanto, en determinadas realizaciones ilustrativas, se pueden añadir aditivos en una cantidad relativamente aumentada (p. ej., frente a las mostradas en la Figura 4) a una composición de base. En determinadas realizaciones ilustrativas, los aditivos pueden incluir, por ejemplo, CuCl, SnCl₂, SiO₂, Al₂O₃, y TeO₂. Se apreciará que la naturaleza tóxica del óxido de talio (Tl₂O₃) puede impedir su uso en algunos casos.

10

En determinadas realizaciones ilustrativas, se pueden incluir dos o más aditivos en un compuesto base. La Tabla 6 muestra los resultados de añadir dos aditivos a una composición base ilustrativa. La Tabla 6 incluye fusiones de ejemplo a 375 y 350. De forma adicional, se sometieron a ensayo botones de 13 mm de los compuestos ilustrativos sobre una placa de vidrio. La resistencia estructural del compuesto ilustrativo resultante se muestra, además, en la columna más a la derecha.

15

Tabla 6								
Ej	Adición 1	Adición 2	Cantidad (% moles) 1	Cantidad (% moles) 2	Calidad del fundido (375 °C 15-20 min)	Calidad del fundido (350 °C 15-20 min)	Botón de 13 mm a 350 °C 20 min	Resistencia
1	TeO ₂	Al ₂ O ₃	3,01	3,01	4,5	5,5	vítreo	Fracturas
2	TeO ₂	Al ₂ O ₃	2,99	5,01	5	4	vítreo	Fracturas
3	TeO ₂	Al ₂ O ₃	4,02	3,01	6	5,5	vítreo	Fracturas
4	TeO ₂	Al ₂ O ₃	3,99	5,00	5	4,5	vítreo	Fracturas
5	TeO ₂	Al ₂ O ₃	5,01	2,99	4,5	4,5	vítreo	Fracturas
6	TeO ₂	Al ₂ O ₃	5,00	5,00	5	4,5	vítreo	Fracturas
7	TeO ₂	SiO ₂	3,01	3,00	5	5,5	vítreo	Fracturas
8	TeO ₂	SiO ₂	2,99	5,02	5	4,5	vítreo	Fracturas
9	TeO ₂	SiO ₂	4,00	2,99	5	4	vítreo	Fracturas
10	TeO ₂	SiO ₂	3,99	4,99	5	4,5	Menos vítreo	Fracturas
11	TeO ₂	SiO ₂	5,00	2,99	4,5	4,5	Menos vítreo	Dura
12	TeO ₂	SiO ₂	5,00	4,99	4,5	4,5	Menos vítreo	Dura
13	SnCl ₂	Al ₂ O ₃	3,01	3,01	5	6	más vítreo	Dura
14	SnCl ₂	Al ₂ O ₃	3,00	5,01	5	5,5	vítreo	Dura
15	SnCl ₂	Al ₂ O ₃	4,01	3,01	4,5	6	vítreo	Dura
16	SnCl ₂	Al ₂ O ₃	4,00	4,99	5,5	6	vítreo	Dura
17	SnCl ₂	Al ₂ O ₃	5,00	2,99	5,5	5,5	vítreo	Fracturas

18	SnCl ₂	Al ₂ O ₃	5,00	5,00	5,5	5,5	más vítreo	Dura
19	SnCl ₂	SiO ₂	3,00	3,00	4,5	4,5	vítreo	Dura
20	SnCl ₂	SiO ₂	3,00	4,99	5	6	vítreo	Dura
21	SnCl ₂	SiO ₂	4,00	2,99	6	6	vítreo	Fracturas
22	SnCl ₂	SiO ₂	4,01	4,99	5,5	5,5	vítreo	Fracturas
23	SnCl ₂	SiO ₂	5,00	2,99	5	5,5	vítreo	Dura
24	SnCl ₂	SiO ₂	5,00	4,99	5,5	5,5	vítreo	Fracturas
25	Al ₂ O ₃	SiO ₂	3,01	3,00	4,5	4	menos vítreo	Dura
26	Al ₂ O ₃	SiO ₂	2,99	4,99	5	5,5	menos vítreo	Dura
27	Al ₂ O ₃	SiO ₂	4,00	2,99	4,5	4,5	menos vítreo	Dura
28	Al ₂ O ₃	SiO ₂	4,00	4,99	5	4,5	menos vítreo	Dura
29	Al ₂ O ₃	SiO ₂	5,01	2,99	5	4,5	menos vítreo	Dura
30	Al ₂ O ₃	SiO ₂	5,01	4,99	4	2	menos vítreo	Dura

Por tanto, algunos ejemplos pueden incluir dos aditivos similares a los que aparecen en los Ejemplos 3, 16, y 21, como se muestra en la Tabla 6 (p. ej., TeO₂ con SiO₂, SnCl₂ con Al₂O₃, y SnCl₂ con SiO₂). En determinadas realizaciones ilustrativas, la adición de dos o más aditivos puede tener resultados beneficiosos sobre una composición base ilustrativa. Por ejemplo, la adición de SiO₂ a otro aditivo puede aumentar la resistencia de la frita global. De manera alternativa o adicional, TeO₂ combinado con otros aditivos puede aumentar el flujo en estado fundido y las cualidades de humectación del vidrio de la frita cuando se compara con una frita base.

En determinadas realizaciones ilustrativas, la combinación de SnCl₂ con SiO₂ y/o Al₂O₃ puede dar como resultado un aumento en la resistencia estructural para el material de frita resultante.

En determinadas realizaciones ilustrativas, uno o más aditivos pueden añadirse a una composición base donde la cantidad está entre 1 % y 10 % en peso o entre aproximadamente 1 % y 6 % en moles normalizados para un lote. En determinadas realizaciones ilustrativas, los aditivos se pueden añadir en una cantidad menor, por ejemplo, entre aproximadamente 0,1 % y 1 % en peso. En determinadas realizaciones ilustrativas, un lote de una composición base (en gramos) puede incluir V₂O₅ a 52,5, BaO a 22,5, ZnO a 10. En determinadas realizaciones ilustrativas, los aditivos añadidos a la composición base anterior pueden incluir: 1) TeO₂ a 3,85 g y Al₂O₃ a 1,84 g; 2) SnCl₂ a 4,65 g y Al₂O₃ a 3,12 g; 3) SnCl₂ a 4,55 g y SiO₂ a 1,08 g. En correspondencia, los aditivos pueden tener después un porcentaje en peso normalizado de: 1) TeO₂ a 1,00 y Al₂O₃ a 0,48; 2) SnCl₂ a 1,21 y Al₂O₃ a 0,81; 3) SnCl₂ a 1,18 y SiO₂ a 0,28. Estos ejemplos pueden corresponder a los Ejemplos 3, 16 y 21 de la Tabla 6 anterior.

Las Figuras 11A-11C muestran gráficos que ilustran la absorción en las longitudes de onda visible e infrarroja de fritas con base de vanadio según determinadas realizaciones ilustrativas. Como se muestra en las gráficas, las fritas con base de vanadio pueden tener una absorción de al menos un 90 % a través de una parte sustancial del espectro visible e IR. En determinadas realizaciones ilustrativas, la absorción puede ser de aproximadamente 95 %. Como se describe en la solicitud codependiente con n.º de serie 12/929.874, presentada el 22 de febrero de 2011, titulada "IMPROVED FRIT MATERIALS AND/OR METHOD OF MAKING VACUUM INSULATING GLASS UNITS INCLUDING THE SAME" (n.º de expediente 3691-2307), los materiales de frita con una elevada absorción en el visible/IR pueden ser ventajosos.

La Figura 11A muestra las propiedades de absorción de una frita con base de vanadio con TeO₂ y Al₂O₃ usados como aditivos (p. ej., el Ej. 3 de la Tabla 6). La Figura 11B muestra las propiedades de absorción de una frita con base de vanadio con SnCl₂ y Al₂O₃ usados como aditivos (p. ej., el Ej. 16 de la Tabla 6). La Figura 11C muestra las propiedades de absorción de una frita con base de vanadio con SnCl₂ y SiO₂ usados como aditivos (p. ej., el Ej. 21 de la Tabla 6).

En determinadas realizaciones ilustrativas, la aplicación de energía infrarroja a un material de frita puede basarse en un perfil de calentamiento donde la energía del IR aplicada a la frita varía con el tiempo. Los perfiles de calentamiento ilustrativos pueden encontrarse en la solicitud codependiente número de serie 12/929.874 (n.º de expediente 3691-2307).

En determinadas realizaciones ilustrativas, una composición de base puede aumentarse en 3 o 4 aditivos. Por ejemplo, un lote de una composición base (en gramos) puede incluir V₂O₅ a 52,5, BaO a 22,5, ZnO a 10. Por tanto, se pueden seleccionar tres y/o más aditivos de entre TeO₂, SnCl₂, Al₂O₃, y SiO₂ para aumentar la composición base. Los intervalos (en gramos) para los aditivos pueden variar entre 0 y 7,5 gramos por aditivo. Por lo tanto, en un porcentaje molar normalizado, los aditivos anteriores se pueden incluir a entre 0 % y 6 %. Por lo tanto, el porcentaje molar normalizado de una composición base puede ser V₂O₅ a entre aproximadamente 43 % y 50 %, BaO entre aproximadamente 22 % y 26 %, ZnO entre aproximadamente 18 % y 22 %. En determinadas realizaciones ilustrativas, los aditivos (en una base normal normalizada) de TeO₂ a aproximadamente 2 %, SnCl₂ a aproximadamente 2 %, Al₂O₃ a aproximadamente 2 % y SiO₂ a aproximadamente 4 % se pueden añadir a la composición base.

Las técnicas, composiciones, etc. descritas en la presente memoria pueden utilizar otros métodos y/o sistemas para formar una unidad de VA con vacío. Por ejemplo, se puede usar una frita con base de vanadio para formar un precinto de borde de una unidad de VA con vacío. Los sistemas, aparatos y/o métodos usados para crear una unidad de VA con vacío se pueden describir en la solicitud codependiente 12/929.876, presentada el 22 de febrero de 2011, titulada "LOCALIZED HEATING TECHNIQUES INCORPORATING TUNABLE INFRARED ELEMENT(S) FOR VACUUM INSULATING GLASS UNITS, AND/OR APPARATUSES FOR THE SAME" (n.º de expediente 3691-2108).

Las realizaciones ilustrativas incluyen cuatro o más aditivos a una composición base que incluye pentóxido de vanadio; carbonato de bario que se convierte total o parcialmente en óxido de bario; y óxido de cinc.

Junto con una composición ilustrativa de fritas base, se pueden añadir cuatro o más aditivos. Los aditivos pueden incluir, por ejemplo:

1) SnCl_2 a entre 1-10 % molar, que puede ayudar a reducir las temperaturas de reblandecimiento del vidrio y/o a reducir la cristalización en determinadas realizaciones ilustrativas;

2) CuCl_2 a entre 1-5 % molar, que puede ayudar a reducir la temperatura de reblandecimiento del vidrio en determinadas realizaciones ilustrativas;

3) MoO_3 a entre 1-6 % molar, que puede ayudar a reducir las temperaturas de reblandecimiento del vidrio en determinadas realizaciones ilustrativas;

4) TeO_2 a entre 1-10 % molar, que puede ayudar a aumentar la fluidez del vidrio y/o a humectar el sustrato de vidrio en determinadas realizaciones ilustrativas;

5) Ta_2O_5 a entre 0,5-5 % molar, que puede ayudar a aumentar la temperatura de reblandecimiento y/o a aumentar la temperatura de cristalización en determinadas realizaciones ilustrativas;

6) Nb_2O_5 a entre 0,5-6 % molar, que puede ayudar a aumentar la temperatura de reblandecimiento y/o a aumentar la temperatura de cristalización en determinadas realizaciones ilustrativas;

7) Al_2O_3 a entre 0,5-5 % molar, que puede ayudar a aumentar el reblandecimiento, capacidad de resistencia climática, durabilidad química, y/o la resistencia mecánica en determinadas realizaciones ilustrativas;

8) SiO_2 a entre 0,5-5 % molar, que puede ayudar a aumentar el reblandecimiento, capacidad de resistencia climática, durabilidad química, y/o la resistencia mecánica en determinadas realizaciones ilustrativas; y

9) CsCO_3 a entre 0,5-4 % molar, que puede ayudar a aumentar la fluidez y/o reducir la capacidad de humectación en determinadas realizaciones ilustrativas.

En determinadas realizaciones ilustrativas, se pueden añadir cuatro o más aditivos, seis o más aditivos a la composición base anterior. Se apreciará que, a medida que aumenta el número de aditivos, las interacciones entre los diferentes aditivos pueden producir resultados diferentes basados en la ponderación relativa de uno o más aditivos (o la composición base). También se apreciará que el mayor número de aditivos puede crear efectos sinérgicos (p. ej., en términos de temperatura de reblandecimiento del vidrio, fluidez y/u otros ajustes) que de cualquier otra manera no serían observables.

En determinadas realizaciones ilustrativas, uno o más aditivos se pueden introducir durante el proceso de creación de la fritas en lugar de introducirse expresamente. Por ejemplo, se pueden introducir ingredientes aditivos en el material de fritas como resultado de calcinar el material de fritas en un crisol. Por ejemplo, algunos ingredientes se pueden 'lixiviar' desde el crisol e introducirse en el material de fritas. En determinadas realizaciones ilustrativas, Al_2O_3 y SiO_2 pueden lixivarse mediante este proceso.

Las Tablas 7-10 muestran composiciones de fritas ilustrativas según determinadas realizaciones ilustrativas. Las diferentes tablas incluyen uno o más aditivos que se varían mientras que los demás ingredientes se mantienen sustancialmente iguales entre los compuestos ilustrativos de la tabla dada.

En las Tablas 7A-7C se varía el óxido de molibdeno entre los compuestos ilustrativos; en las Tablas 8A-8C se varía el óxido de telurio entre los compuestos ilustrativos; en las Tablas 9A-9C se varía el carbonato de cesio entre los compuestos ilustrativos; y en las Tablas 10A-10D se varían el óxido de tantalio y óxido de niobio entre los compuestos ilustrativos.

Las Tablas 7A, 8A, 9A, y 10A muestran composiciones de fritas ilustrativas según el porcentaje en peso normalizado. Las Tablas 7B, 8B, 9B, y 10B muestran composiciones de fritas ilustrativas según el porcentaje en moles normalizado. Los valores proporcionados en las Tablas 7-10A y B se normalizan hasta aproximadamente el 100 % para las composiciones mostradas. Por ejemplo, V_2O_5 del ejemplo 1 de la Tabla 7A es 54,88 % en peso de la composición de fritas para la composición de fritas. Similarmente, V_2O_5 para la misma composición de fritas ilustrativa se muestra como un 49,76 % en moles de la composición de fritas resultante (p. ej., según la Tabla 7B). Por lo tanto, los porcentajes en peso y moles normalizados pueden totalizar hasta aproximadamente un 100 % de las composiciones de fritas ilustrativas mostradas en las diferentes tablas de la presente memoria. Las Tablas 7C, 8C, 9C, 10C, y 10D muestran resultados ilustrativos para las composiciones de fritas ilustrativas. Como puede observarse en los resultados de las tablas antes mencionadas (p. ej., las Tablas 7-10), el comportamiento de uno o más de los ejemplos anteriores puede mejorarse respecto de un material de fritas de base o un material de fritas con solo un aditivo, tal como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, los materiales de fritas ilustrativos 9 y 11 que se muestran en la Tabla 8 muestran un buen flujo a 375 °C. (5 y 6,5, respectivamente).

Tabla 7A - Ejemplos con MoO ₃									
	Porcentaje en peso normalizado								
Ejemplo	V ₂ O ₅	BaO	ZnO	MoO ₃	TeO ₂	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Nb ₂ O ₅
1	54,88	26,61	10,45	0,87	4,15	1,38	0,00	0,00	1,65
2	54,64	26,49	10,41	1,31	4,13	1,37	0,00	0,00	1,64
3	54,39	26,38	10,36	1,75	4,11	1,37	0,00	0,00	1,64
4	54,15	26,26	10,31	2,19	4,10	1,36	0,00	0,00	1,63
5	53,91	26,14	10,27	2,63	4,08	1,36	0,00	0,00	1,62
6	53,67	26,02	10,22	3,07	4,06	1,35	0,00	0,00	1,62

Tabla 7B - Ejemplos con MoO ₃									
	Composición en moles normalizados del lote								
Ej.	V ₂ O ₅	BaO	ZnO	MoO ₃	TeO ₂	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Nb ₂ O ₅
1	49,76 %	22,24 %	21,18 %	0,99 %	4,29 %	0,51 %	0,00 %	0,00 %	1,02 %
2	49,50 %	22,12 %	21,08 %	1,50 %	4,27 %	0,51 %	0,00 %	0,00 %	1,02 %
3	49,25 %	22,01 %	20,97 %	2,00 %	4,24 %	0,51 %	0,00 %	0,00 %	1,01 %
4	49,00 %	21,90 %	20,86 %	2,50 %	4,22 %	0,51 %	0,00 %	0,00 %	1,01 %
5	48,75 %	21,79 %	20,75 %	3,00 %	4,20 %	0,50 %	0,00 %	0,00 %	1,00 %
6	48,50 %	21,67 %	20,65 %	3,50 %	4,18 %	0,50 %	0,00 %	0,00 %	1,00 %

Tabla 7C - Ejemplos con MoO ₃						
	Resultados de los ensayos					
Ej.	Portas 350 °C 15 min	Portas 375 °C 15 min	Botón de 13 mm, 20 min a 375 °C	Resultados	Botón de 13 mm, 20 min a 400 °C	Resultados
1	5,0	5,5	12,39	vidrio	13,76	ligero empañamiento
2	3,0	4,5	12,80	vidrio	14,06	ligero empañamiento
3	4,0	5,5	12,51	vidrio	14,14	ligero empañamiento
4	4,5	5,0	13,08	vidrio	14,22	ligero empañamiento
5	5,5	5,0	12,93	vidrio	14,26	ligero empañamiento
6	5,5	5,5	12,88	vidrio	14,50	ligero empañamiento

Tabla 8A - Ejemplos con TeO ₂									
	Porcentaje en peso normalizado								
Ejemplo	V ₂ O ₅	BaO	ZnO	MoO ₃	TeO ₂	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Nb ₂ O ₅
7	54,84	26,59	10,45	2,67	2,42	1,38	0,00	0,00	1,65
8	54,56	26,46	10,39	2,66	2,91	1,37	0,00	0,00	1,64
9	54,29	26,33	10,34	2,65	3,39	1,37	0,00	0,00	1,63
10	54,02	26,19	10,29	2,63	3,88	1,36	0,00	0,00	1,63
11	53,74	26,06	10,24	2,62	4,37	1,35	0,00	0,00	1,62
12	53,47	25,93	10,18	2,61	4,86	1,34	0,00	0,00	1,61
13	53,20	25,80	10,13	2,59	5,34	1,34	0,00	0,00	1,60
14	52,92	25,66	10,08	2,58	5,83	1,33	0,00	0,00	1,59

Tabla 8B - Ejemplos con TeO ₂									
	Composición en moles normalizados del lote								
Ej.	V ₂ O ₅	BaO	ZnO	MoO ₃	TeO ₂	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Nb ₂ O ₅
7	49,61 %	22,17 %	21,12 %	3,06 %	2,50 %	0,51 %	0,00 %	0,00 %	1,02 %

ES 2 774 257 T3

8	49,36 %	22,06 %	21,01 %	3,04 %	3,00 %	0,51 %	0,00 %	0,00 %	1,02 %
9	49,11 %	21,95 %	20,91 %	3,03 %	3,50 %	0,51 %	0,00 %	0,00 %	1,01 %
10	48,85 %	21,83 %	20,80 %	3,01 %	4,00 %	0,51 %	0,00 %	0,00 %	1,01 %
11	48,59 %	21,72 %	20,69 %	2,99 %	4,50 %	0,50 %	0,00 %	0,00 %	1,00 %
12	48,34 %	21,60 %	20,58 %	2,98 %	5,00 %	0,50 %	0,00 %	0,00 %	1,00 %
13	48,09 %	21,49 %	20,47 %	2,96 %	5,50 %	0,50 %	0,00 %	0,00 %	0,99 %
14	47,83 %	21,38 %	20,36 %	2,95 %	6,00 %	0,49 %	0,00 %	0,00 %	0,98 %

Tabla 8C - Ejemplos con TeO ₂						
Resultados de los ensayos						
Ej.	Portas 350 °C 15 min	Portas 375 °C 15 min	Botón de 13 mm, 20 min a 375 °C	Resultados	Botón de 13 mm, 20 min a 400 °C	Resultados
7	5,5	6,0	12,89	vidrio	14,37	empañamiento
8	3,0	6,5	13,08	vidrio	14,63	ligero empañamiento
9	3,0	5,0	13,38	vidrio	14,93	ligero empañamiento
10	6,5	5,0	13,17	vidrio	14,66	ligero empañamiento
11	4,5	6,5	13,04	vidrio	14,72	vidrio
12	6,0	6,5	12,72	vidrio	14,53	ligero empañamiento
13	5,5	5,0	12,94	vidrio	14,59	ligero empañamiento
14	5,5	6,0	13,24	vidrio	14,92	ligero empañamiento

Tabla 9A - Ejemplos con CsCO ₃										
Porcentaje en peso normalizado										
Ejemplo	V ₂ O ₅	BaO	ZnO	MoO ₃	TeO ₂	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	CsCO ₃
15	52,95	25,68	10,09	2,58	4,31	1,33	0,00	0,00	1,59	1,47
16	52,69	25,55	10,04	2,57	4,29	1,32	0,00	0,00	1,59	1,97
17	52,43	25,43	9,99	2,56	4,26	1,32	0,00	0,00	1,58	2,44
18	52,17	25,30	9,94	2,54	4,24	1,31	0,00	0,00	1,57	2,92
19	51,91	25,17	9,89	2,53	4,22	1,31	0,00	0,00	1,56	3,41
20	51,65	25,05	9,84	2,52	4,20	1,30	0,00	0,00	1,55	3,89

Tabla 9B - Ejemplos con CsCO ₃										
Composición en moles normalizados del lote (%)										
Ej.	V ₂ O ₅	BaO	ZnO	MoO ₃	TeO ₂	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	CsCO ₃
15	48,23	21,55	20,53	2,97	4,47	0,50	0,00	0,00	0,99	0,75
16	48,11	21,50	20,48	2,96	4,46	0,50	0,00	0,00	0,99	1,00
17	47,99	21,45	20,43	2,96	4,45	0,50	0,00	0,00	0,99	1,25
18	47,87	21,39	20,38	2,95	4,44	0,50	0,00	0,00	0,99	1,50
19	47,74	21,34	20,33	2,94	4,43	0,49	0,00	0,00	0,98	1,75
20	47,62	21,28	20,27	2,93	4,41	0,49	0,00	0,00	0,98	2,00

Tabla 9C - Ejemplos con CsCO ₃						
Resultados de los ensayos						
Ej.	Porta 350 °C - 15 min	Porta 375 °C - 15 min	Botón 13 mm - 375 °C 20 min	Resultados	Botón 13 mm - 400 °C 20 min	Resultados
15	5,5	6,5	13,40	vidrio	14,88	empañamiento
16	5,5	5,5	13,05	vidrio	15,40	vidrio
17	4,0	6,5	13,60	vidrio	15,17	ligero empañamiento
18	4,5	6,5	13,33	vidrio	14,81	empañamiento
19	6,0	4,5	13,28	vidrio	14,59	empañamiento
20	4,5	7,0	13,97	vidrio	16,36	ligero empañamiento

Tabla 10A - Ejemplos con Ta ₂ O ₅ y Nb ₂ O ₅									
	Porcentaje en peso normalizado								
Ejemplo	V ₂ O ₅	BaO	ZnO	MoO ₃	TeO ₂	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Nb ₂ O ₅
21	53,87	26,12	10,26	2,63	3,37	1,34	0,00	0,00	2,41
22	53,42	25,90	10,18	2,60	3,34	1,34	0,00	0,00	3,22
23	52,98	25,69	10,09	2,58	3,31	1,33	0,00	0,00	4,01
24	53,59	25,99	10,21	2,61	3,35	2,65	0,00	0,00	1,60
25	53,15	25,77	10,12	2,59	3,32	2,65	0,00	0,00	2,39
26	52,71	25,56	10,04	2,57	3,29	2,65	0,00	0,00	3,18
27	52,28	25,35	9,96	2,55	3,27	2,63	0,00	0,00	3,97
28	52,86	25,63	10,07	2,58	3,30	3,97	0,00	0,00	1,59
29	52,43	25,43	9,99	2,56	3,28	3,94	0,00	0,00	2,38
30	52,00	25,21	9,90	2,54	3,25	3,94	0,00	0,00	3,16
31	51,57	25,01	9,82	2,51	3,22	3,93	0,00	0,00	3,93

Tabla 10B - Ejemplos con Ta ₂ O ₅ y Nb ₂ O ₅									
	Composición en moles normalizados del lote								
Ej.	V ₂ O ₅	BaO	ZnO	MoO ₃	TeO ₂	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Nb ₂ O ₅
21	48,87 %	21,84 %	20,81 %	3,01 %	3,48 %	0,50 %	0,00 %	0,00 %	1,50 %
22	48,61 %	21,73 %	20,70 %	3,00 %	3,46 %	0,50 %	0,00 %	0,00 %	2,00 %
23	48,37 %	21,62 %	20,59 %	2,98 %	3,44 %	0,50 %	0,00 %	0,00 %	2,50 %
24	48,87 %	21,84 %	20,81 %	3,01 %	3,48 %	1,00 %	0,00 %	0,00 %	1,00 %
25	48,62 %	21,73 %	20,70 %	3,00 %	3,46 %	1,00 %	0,00 %	0,00 %	1,50 %
26	48,37 %	21,62 %	20,59 %	2,98 %	3,44 %	1,00 %	0,00 %	0,00 %	2,00 %
27	48,12 %	21,51 %	20,49 %	2,96 %	3,43 %	1,00 %	0,00 %	0,00 %	2,50 %
28	48,62 %	21,73 %	20,70 %	3,00 %	3,46 %	1,50 %	0,00 %	0,00 %	1,00 %
29	48,37 %	21,62 %	20,59 %	2,98 %	3,44 %	1,50 %	0,00 %	0,00 %	1,50 %
30	48,12 %	21,50 %	20,49 %	2,96 %	3,43 %	1,50 %	0,00 %	0,00 %	2,00 %
31	47,87 %	21,39 %	20,38 %	2,95 %	3,41 %	1,50 %	0,00 %	0,00 %	2,50 %

Tabla 10C - Ejemplos con Ta ₂ O ₅ y Nb ₂ O ₅						
	Resultados de los ensayos					
Ej.	Porta 350 °C - 15 min	Porta 375 °C - 15 min	Botón 13 mm - 375 °C 20 min	Resultados	Botón 13 mm - 400 °C 20 min	Resultados
21	4,5	6,5	13,24	vidrio	15,21	vidrio
22	4,0	6,5	12,42	vidrio	14,50	vidrio
23	2,5	6,0	12,24	vidrio	14,55	vidrio
24	4,5	6,5	12,56	vidrio	14,47	vidrio
25	3,0	5,0	12,35	vidrio	14,16	vidrio
26	4,5	6,0	12,19	vidrio	14,88	vidrio
27	4,5	5,0	12,30	vidrio	14,48	vidrio
28	3,0	5,5	12,16	vidrio	14,34	vidrio
29	3,0	5,5	11,62	vidrio	14,07	vidrio
30	3,0	5,5	11,79	vidrio	14,20	vidrio
31	3,0	6,0	11,77	vidrio	13,96	vidrio

Tabla 10D - Ejemplos con Ta ₂ O ₅ y Nb ₂ O ₅		
	Resultados de los ensayos Continuación	
Ejemplo	Botón 13 mm - 425 °C 20 min	Resultado
21	16,07	Empañamiento
22	15,86	Empañamiento
23	16,08	ligero empañamiento

24	14,79	Empañamiento
25	15,99	Vidrio
26	16,40	ligero empañamiento
27	16,15	ligero empañamiento
28	15,33	Empañamiento
29	15,55	Vidrio
30	15,71	ligero empañamiento
31	14,57	Empañamiento

En determinadas realizaciones ilustrativas, el uso de Ta₂O₅ y/o Nb₂O₅ puede ayudar a reducir la cristalización del material de fritada. A medida que el porcentaje de contribución de estos aditivos aumenta, la temperatura de reblandecimiento (p. ej., una temperatura a la cual el material de fritada puede fluir) también puede aumentar. En determinadas realizaciones ilustrativas, dichas propiedades pueden ser deseables para un precinto de punta en una unidad VA con vacío (p. ej., sellar el agujero de vacío en una unidad VA con vacío).

Los materiales de fritada utilizados para sellar un agujero de vacío pueden tener propiedades deseables diferentes a los materiales de fritada para un precinto perimetral de una unidad de VA con vacío. Por ejemplo, un material de fritada utilizado en un precinto de punta puede estar total o prácticamente expuesto a IR y, por lo tanto, puede alcanzar una temperatura más alta que la de un precinto perimetral. Por el contrario, el vidrio del sello perimetral puede absorber algún porcentaje de SWIR dirigido a la fritada de un precinto perimetral (p. ej., 10 %- 30 % de ISWIR). Por lo tanto, se puede usar un material de fritada ilustrativo (p. ej., el Ejemplo 21) para un precinto de perimetral, mientras que el Ejemplo 26 se puede usar para un precinto de punta.

Como se muestra en la Tabla 10D, las composiciones de fritada ilustrativas pueden proporcionar una mayor resistencia, o mayor tolerancia, a la cristalización. Las composiciones ilustrativas mostradas en las Tablas 7-10 se realizaron en un crisol de alúmina. Con un crisol de este tipo, una cierta cantidad de Al₂O₃ y SiO₂ se puede 'lixiviar' desde el crisol durante el proceso de preparación de fritada. Por lo tanto, aunque el Al₂O₃ y SiO₂ no se muestren en las Tablas 7-10 anteriores, estos aditivos (u otros dependiendo del crisol) pueden seguir presentes en la composición de la fritada debido al proceso de lixiviado del crisol. El lixiviado de Al₂O₃ y SiO₂ puede ser el resultado de fundir o calcinar las composiciones de fritada a determinadas temperaturas (p. ej., 800 °C, 1000 °C, etc.). Las diferentes temperaturas de calcinación y/o diferentes longitudes de tiempo de calcinación pueden afectar la cantidad de material lixiviado del crisol. La variación de Al₂O₃ y SiO₂ puede cambiar el desempeño de la fritada para el sellado a 375 °C y 400 °C.

En determinadas realizaciones ilustrativas, el Al₂O₃ puede incluirse en un material de fritada a entre 0 % y 2 % en moles normalizados según la composición, o en un porcentaje de peso normalizado entre 0 % y 1,2 %, o más preferiblemente de aproximadamente 0,8 %. El SiO₂ se puede incluir a entre 1 y 5 % en moles normalizados según la composición y/o entre aproximadamente 0,5 y 2 % en peso, y más preferiblemente aproximadamente 1,2 % en peso normalizado. El inventor ha determinado que, en algunos casos, tener SiO₂ o Al₂O₃ en una cantidad mayor de aproximadamente 2-5 %, da como resultado cualidades de flujo no deseables de la composición de la fritada. En particular, cuando se une a un sustrato de vidrio ilustrativo, en algunos casos, porcentajes mayores de SiO₂ o Al₂O₃ (p. ej., en exceso de 2 o 4 %) dieron como resultado cualidades análogas al hormigón para la composición de fritada final.

La Tabla 11 muestra resultados ilustrativos de un crisol de platino. Dicho crisol puede reducir o incluso evitar el lixiviado de aditivos en exceso durante el proceso de calcinación del material de fritada.

Tabla 11									
Crisol de platino - Moles normalizados (%)									
V ₂ O ₅	BaO	ZnO	CuCl	SnCl ₂	TeO ₂	Ta ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Nb ₂ O ₅
44,56	21,96 %	18,21 %	1,42 %	4,66 %	3,88 %	0,47 %	1,19 %	2,73 %	0,93 %
44,25	21,81 %	18,09 %	1,41 %	4,62 %	3,85 %	0,46 %	1,20 %	3,38 %	0,92 %
43,95	21,66 %	17,96 %	1,40 %	4,59 %	3,83 %	0,46 %	1,19 %	4,05 %	0,91 %
44,38	21,87 %	18,14 %	1,41 %	4,64 %	3,86 %	0,46 %	1,60 %	2,71 %	0,92 %
44,08	21,72 %	18,02 %	1,40 %	4,61 %	3,84 %	0,46 %	1,59 %	3,36 %	0,92 %
43,78	21,57 %	17,89 %	1,39 %	4,57 %	3,81 %	0,46 %	1,58 %	4,03 %	0,91 %
44,20	21,78 %	18,07 %	1,41 %	4,62 %	3,85 %	0,46 %	1,99 %	2,70 %	0,92 %
43,89	21,63 %	17,94 %	1,40 %	4,59 %	3,82 %	0,46 %	1,99 %	3,38 %	0,91 %
43,60	21,48 %	17,82 %	1,39 %	4,56 %	3,80 %	0,46 %	1,98 %	4,01 %	0,91 %

Las Figuras. 12A-12C son gráficas que resumen las características de flujo de materiales de fritada ilustrativos según determinadas realizaciones ilustrativas.

La Figura 12A muestra que, a 375 °C, un aumento en el porcentaje de Ta₂O₅ puede producir un aumento en la temperatura de reblandecimiento inicial y la reducción en el flujo resultante (p. ej., el diámetro del botón de

13 mm) para el material de fritas. En determinadas realizaciones ilustrativas, un aumento en el porcentaje de Nb_2O_5 puede proporcionar menos de una reducción en el flujo. Como se ha indicado anteriormente, una fritas (p. ej., el Ej. 21) con esta composición se puede usar para un precinto perimetral de una unidad VA con vacío.

- 5 La Figura 12B muestra que, a 400 °C, el Ej. 21 tiene características de flujo mejoradas. Por ejemplo, con 1,0 % de Ta_2O_5 , la fritas fluye bien.

- 10 La Figura 12C muestra, a 425 °C, el Ej. 21 que sigue fluyendo a temperaturas más altas, aunque, como se muestra anteriormente en la Tabla 10D, la composición de la fritas puede cristalizar a esa temperatura. Sin embargo, el Ej. 26 puede continuar teniendo buen flujo y solo tiene una ligera cristalización. Por tanto, el Ej. 26 puede continuar fluyendo a temperaturas más altas.

- 15 Los expertos en la técnica apreciarán que se pueden llevar a cabo ajustes de CTE en el material de fritas global (p. ej., el compuesto) para las propiedades de humectación y unión al vidrio de la fritas para cooperar con un sustrato subyacente (p. ej., un sustrato de vidrio). En determinadas realizaciones ilustrativas, se pueden añadir compuestos de CTE coincidentes para estos y/u otros fines.

- 20 Se apreciará que pueden usarse uno o más aditivos de óxido, cloruro y/o fluoruro de metal como aditivos en diferentes realizaciones de la presente invención. Además, en determinadas implementaciones ilustrativas, los aditivos de óxido, cloruro y/o de fluoruro de metal pueden ser estequiométricos o anestequiométricos.

- 25 En la presente memoria, los términos “sobre”, “soportada por” y similares no deberían interpretarse en el sentido de que dos elementos están directamente adyacentes entre sí, salvo que así se indique expresamente. En otras palabras, puede decirse que una primera capa está “sobre” o “soportada por” una segunda capa, incluso si existen una o varias capas entre ellas.

- 30 Aunque la invención se ha descrito en relación con lo que actualmente se considera como la realización más práctica y preferida, debe entenderse que la invención no está limitada a la realización descrita, sino que por el contrario se pretende cubrir varias modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas en el ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un material de fritas, que se ha formado a partir de una composición, en donde la composición comprende antes de la fusión:

5

Ingrediente	Moles normalizados %
óxido de vanadio	45-50 %, y
óxido de bario	20-23 %, y
óxido de cinc	19-21 %; y

al menos seis aditivos seleccionados del grupo que consiste en: Ta_2O_5 , Ti_2O_3 , SrCl_2 , GeO_2 , CuO , AgO , Nb_2O_5 , $\text{8}_2\text{O}_3$, MgO , SiO_2 , TeO_2 , Ti_2O_3 , Y_2O_3 , SnF_2 , SnO_2 , SnCl_2 , CeO_2 , AgCl , In_2O_3 , SnO , SrO , MoO_3 , CsCO_3 , y Al_2O_3 , y en donde

10 al menos uno de dichos al menos seis aditivos es Nb_2O_5 y entre 1-3 % en moles.

2. El material de fritas de la reivindicación 1, en donde al menos uno de dichos al menos seis aditivos es MoO_3 a entre 2,75-3,25 % en moles normalizados, y/o en donde al menos uno de dichos al menos seis aditivos es TeO_2 a entre 3,40-4,50 % en moles normalizados, y/o en donde al menos uno de dichos al menos seis aditivos es Ta_2O_5 a entre 0,5-1,5 % en moles normalizados.

15

3. El material de fritas de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los al menos seis aditivos incluyen: MoO_3 , TeO_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , y Nb_2O_5 ; y en donde preferiblemente el Al_2O_3 y SiO_2 se incluyen en cantidades que son el resultado de preparar MoO_3 , TeO_2 , Ta_2O_5 , y Nb_2O_5 en un crisol hecho de al menos alúmina y/o sílice.

20

4. El material de fritas de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el MoO_3 , TeO_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , y Nb_2O_5 están incluidos en los siguientes porcentajes:

25

Ingrediente	Moles normalizados %
MoO_3	2,75 %-3,25 %
TeO_2	3,25 %-4,00 %
Ta_2O_5	0,25 %-2,5 %
Al_2O_3 ,	0,5 %-2,5 %
SiO_2 ,	1,5 %-4,5 %
Nb_2O_5	1,00 %-3,00 %.

5. El material de fritas de la reivindicación 1, en donde MoO_3 , Nb_2O_5 , y Ta_2O_5 están incluidos en los al menos seis aditivos, preferiblemente en donde se incluye más Nb_2O_5 que Ta_2O_5 en la composición.

30

6. Una unidad de vidrio aislante al vacío (VA con vacío), que comprende:

un primer y un segundo sustratos de vidrio separados y sustancialmente paralelos; un precinto de borde provisto alrededor de una periferia del primer y segundo sustratos para formar un precinto hermético entre los mismos y que define al menos parcialmente un hueco entre el primer y segundo sustratos,

35

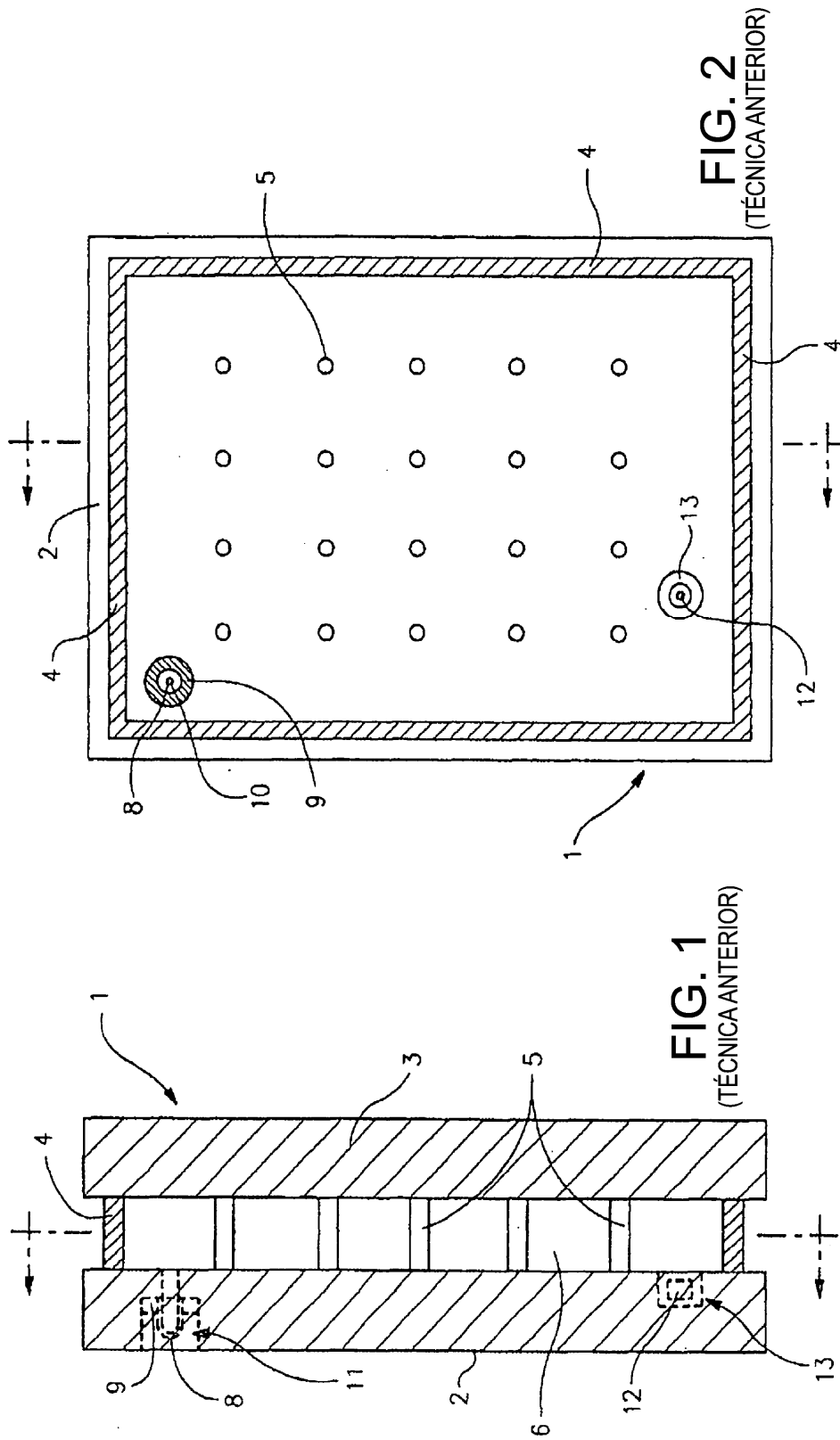
en donde el hueco tiene una presión menor que la atmosférica, en donde el precinto de borde se forma a partir de un material de fritas que tiene al menos inicialmente una composición según la reivindicación 1.

40

7. Un método para fabricar un material de fritas, comprendiendo el método: proporcionar una composición a un soporte, comprendiendo la composición:

Ingrediente	en moles normalizados %
óxido de vanadio	5-50 %, y
óxido de bario	20-23 %, y
óxido de cinc	19-22 %; y

- al menos cuatro aditivos seleccionados del grupo que consiste en: Ta₂O₅, Ti₂O₃, SrCl₂, GeO₂, CuO, AgO, Nb₂O₅, B₂O₃, MgO, SiO₂, TeO₂, Tl₂O₃, Y₂O₃, SnF₂, SnO₂, SnCl₂, CeO₂, AgCl, In₂O₃, SnO, SrO, MoO₃, CsCO₃, y Al₂O₃, en donde los al menos cuatro aditivos comprenden Nb₂O₅ y entre 1-3 % en moles;
- fundir la composición;
- enfriar la composición fundida y/o dejar que la composición fundida se enfríe para formar un artículo de vidrio intermedio;
- triturar el artículo de vidrio intermedio para fabricar el material de frit.
8. El método de la reivindicación 7, en donde el soporte está hecho al menos de alúmina y/o sílice, donde como resultado de la fusión de la composición, Al₂O₃ y SiO₂ se lixivian desde el soporte hacia la composición.
9. El método de la reivindicación 8, en donde una cantidad de Al₂O₃ lixiviada desde el soporte está comprendida entre 0,5 % y 2 % en moles normalizados, y una cantidad de SiO₂ lixiviado desde el soporte está comprendido entre 0,5 y 2 % en moles normalizados.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7-9 en donde los al menos cuatro aditivos comprenden MoO₃ a entre 2,75-3,25 % en moles normalizados, y/o en donde los al menos cuatro aditivos comprenden Ta₂O₅ a entre 5-1,5 % en moles normalizados, y/o en donde los al menos cuatro aditivos comprenden TeO₂ a entre 3-4 % en moles normalizados.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7-10, en donde los al menos cuatro aditivos incluyen MoO₃, TeO₂, Ta₂O₅, Al₂O₃, SiO₂, y Nb₂O₅, que se han incluido a los siguientes porcentajes:
- | Ingrediente | Moles normalizados % |
|--------------------------------|----------------------|
| MoO ₃ | 2,75 %-3,25 % |
| TeO ₂ | 3,25 %-4,00 % |
| Ta ₂ O ₅ | 0,25 %-2-5 % |
| Nb ₂ O ₅ | 1,00 %-3,00 %. |
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7-11, en donde MoO₃, Nb₂O₅, y Ta₂O₅ se han incluido en los al menos cuatro aditivos, y en donde preferiblemente se incluye más Nb₂O₅ que Ta₂O₅ en la composición.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 13-23, en donde el material de frit tiene una temperatura de fusión inferior o igual que 400 °C.
14. Un método para fabricar una unidad de vidrio aislante al vacío (VA con vacío), comprendiendo el método:
- proporcionar un primer y segundo sustratos de vidrio en relación sustancialmente paralela y separados entre sí;
- sellar entre sí el primer y segundo sustratos de vidrio utilizando un material de frit, quedando definido un hueco entre el primer y segundo sustratos,
- en donde el sellado se realiza fundiendo el material de frit a una temperatura no mayor que 400 °C, habiéndose formado el material poroso a partir de una composición que incluye:
- | Ingrediente | Moles normalizados % |
|------------------|----------------------|
| óxido de vanadio | 45-50 %, y |
| óxido de bario | 20-23 %, y |
| óxido de cinc | 19-22 %; y |
- al menos cuatro aditivos de tipo óxido, cloruro, y/o fluoruro.
15. El método de la reivindicación 14, en donde los al menos cuatro aditivos de tipo óxido, cloruro, y/o fluoruro incluyen MoO₃, TeO₂, Ta₂O₅, Al₂O₃, SiO₂, y Nb₂O₅.



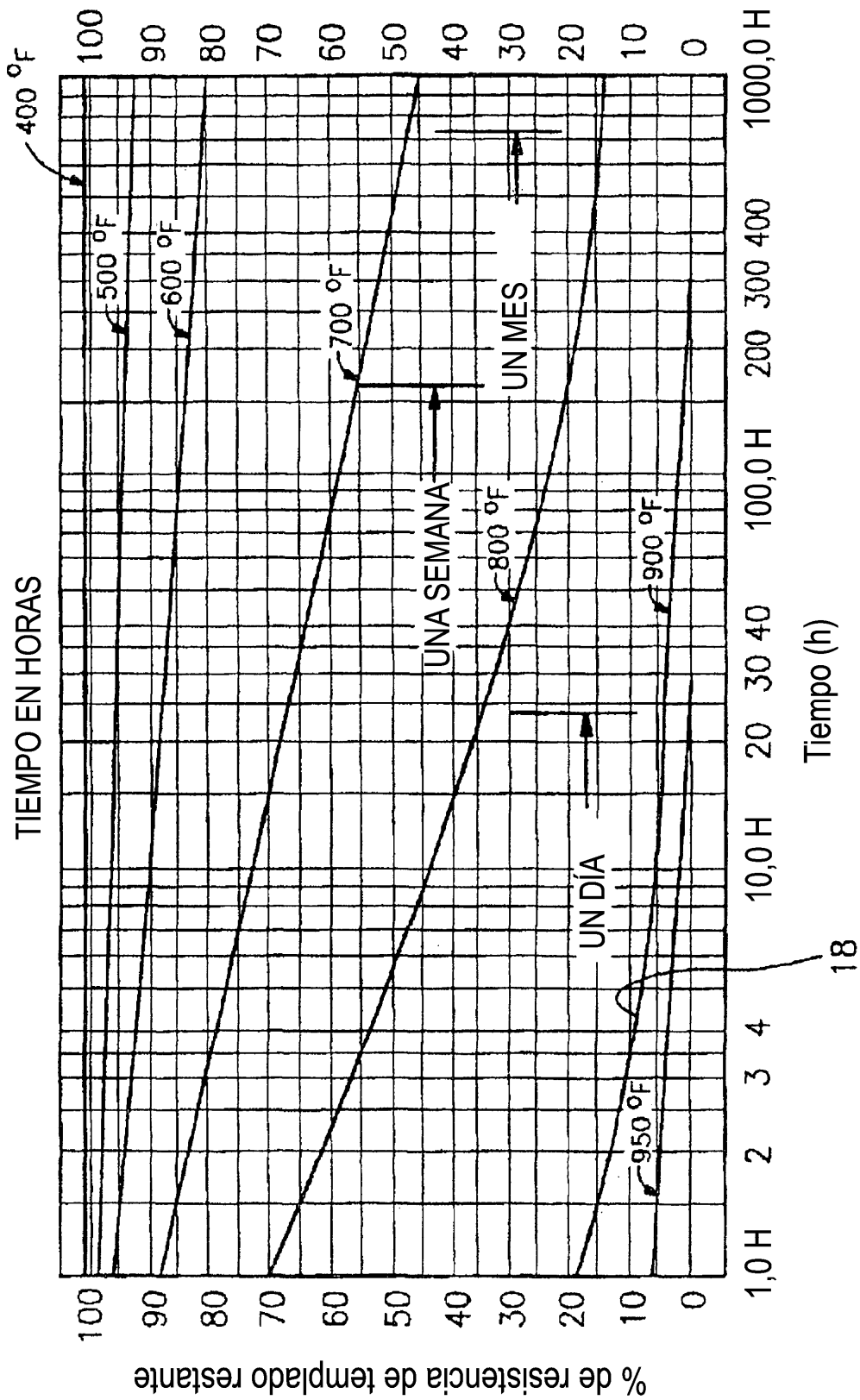


FIG. 3

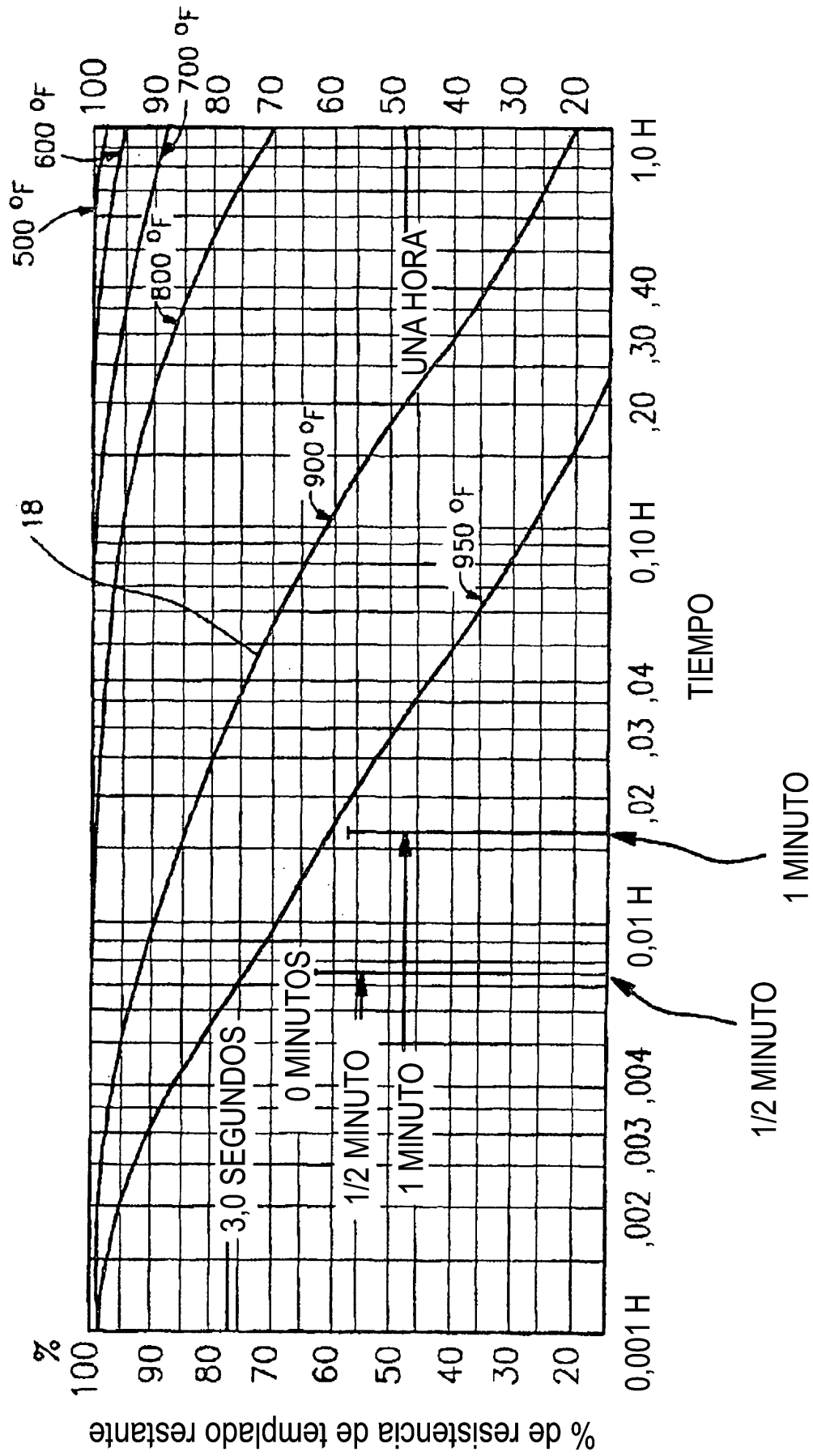


FIG. 4

FIG. 5

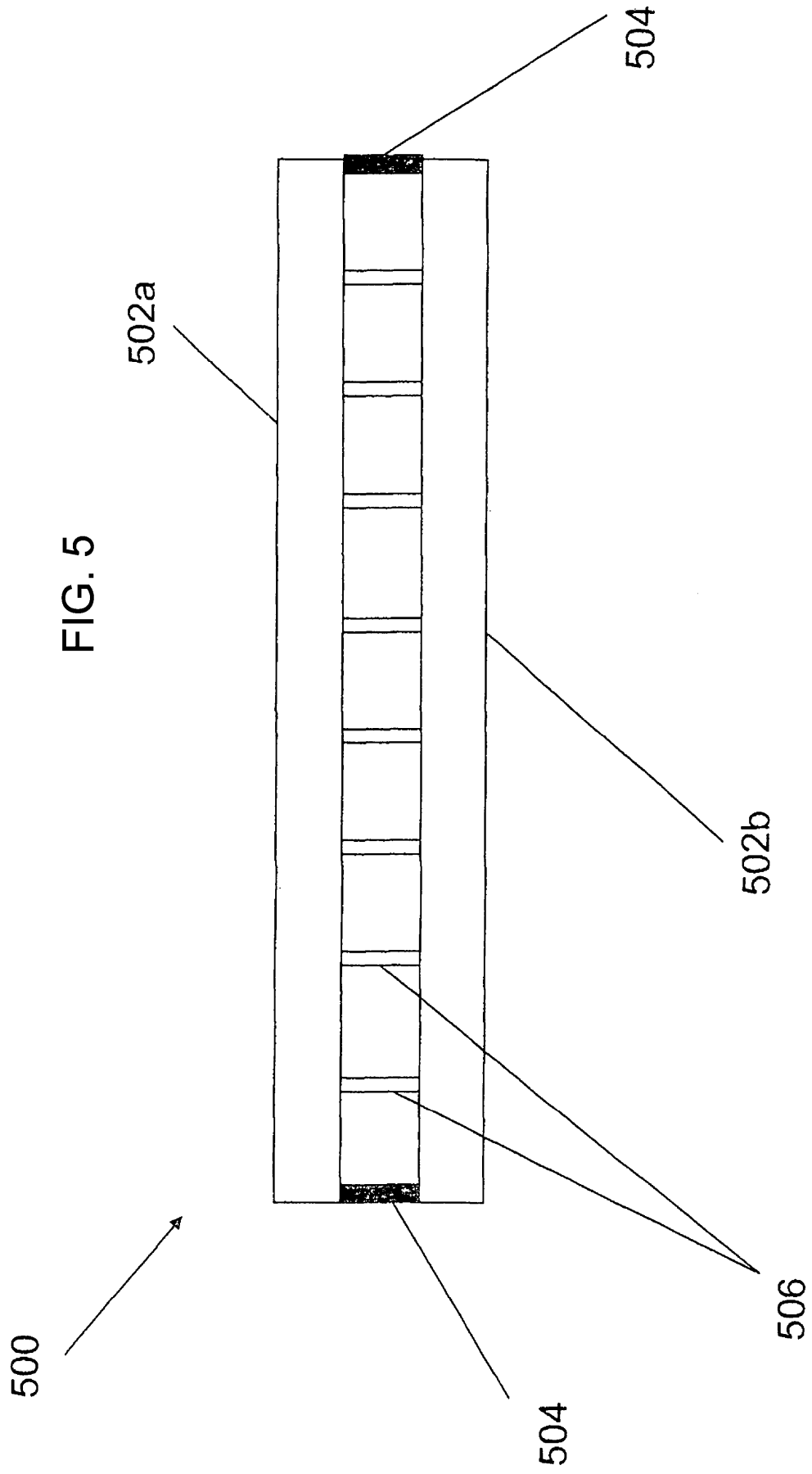


FIG. 6

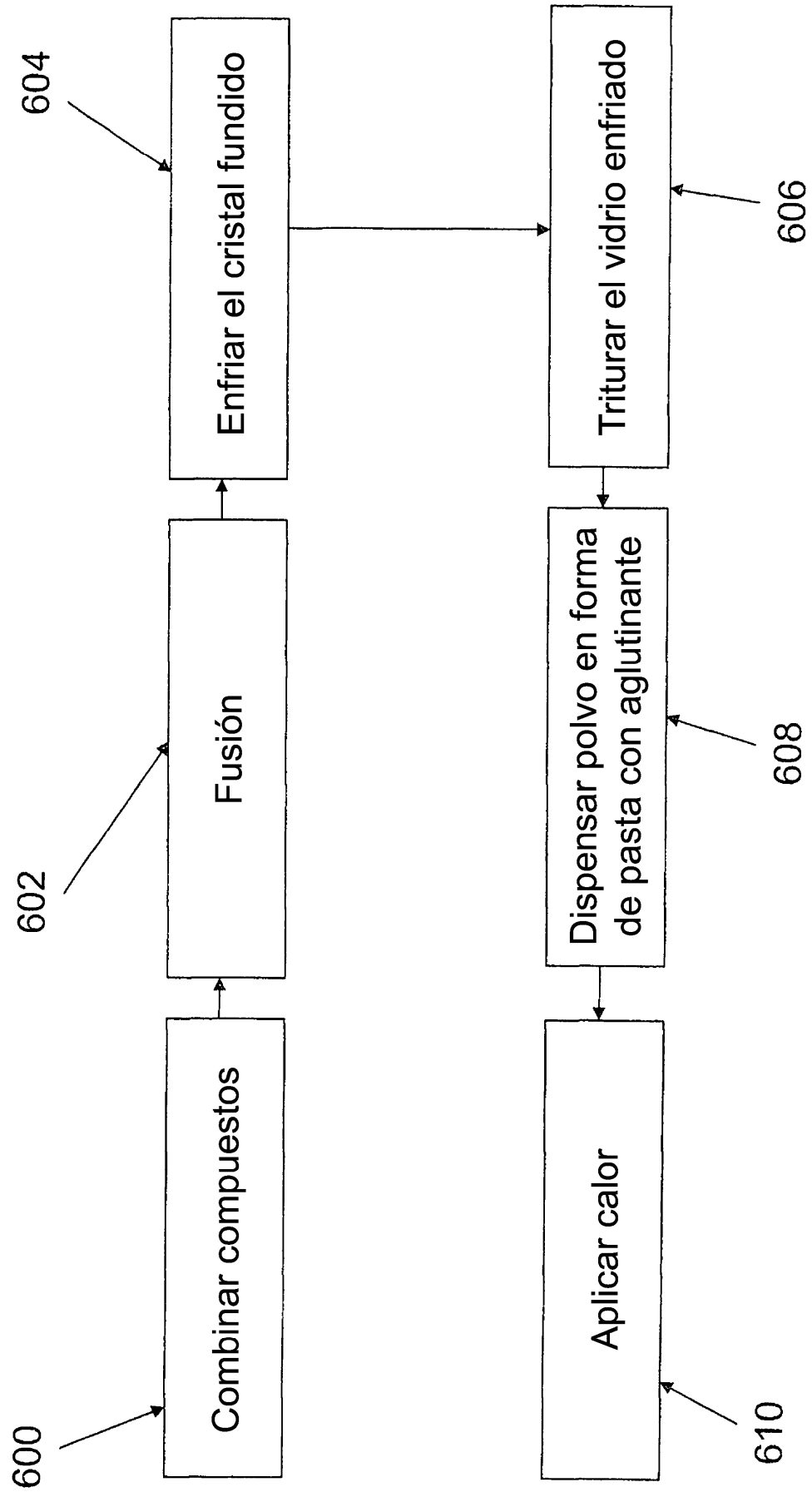


FIG. 7A

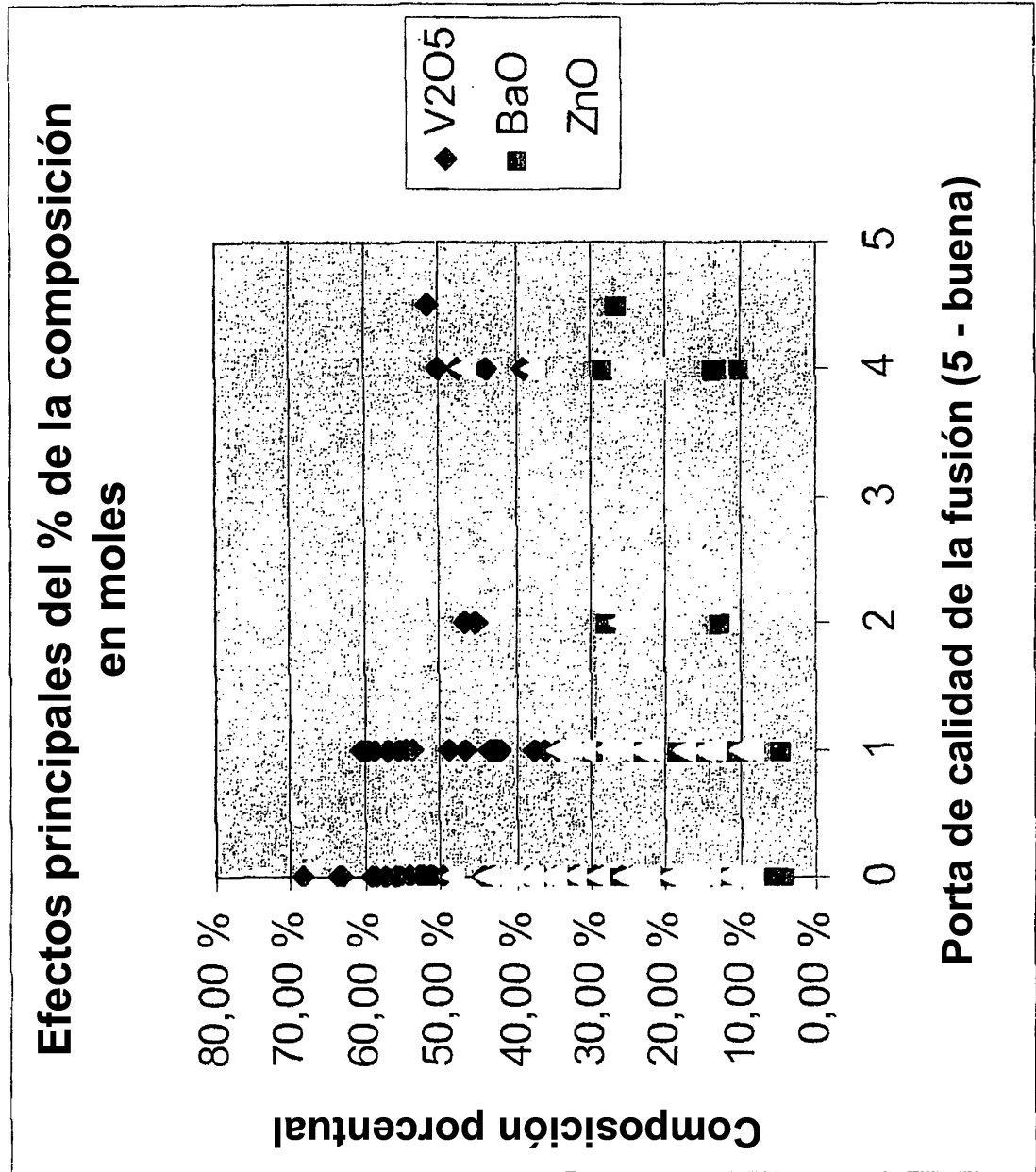


FIG. 7B

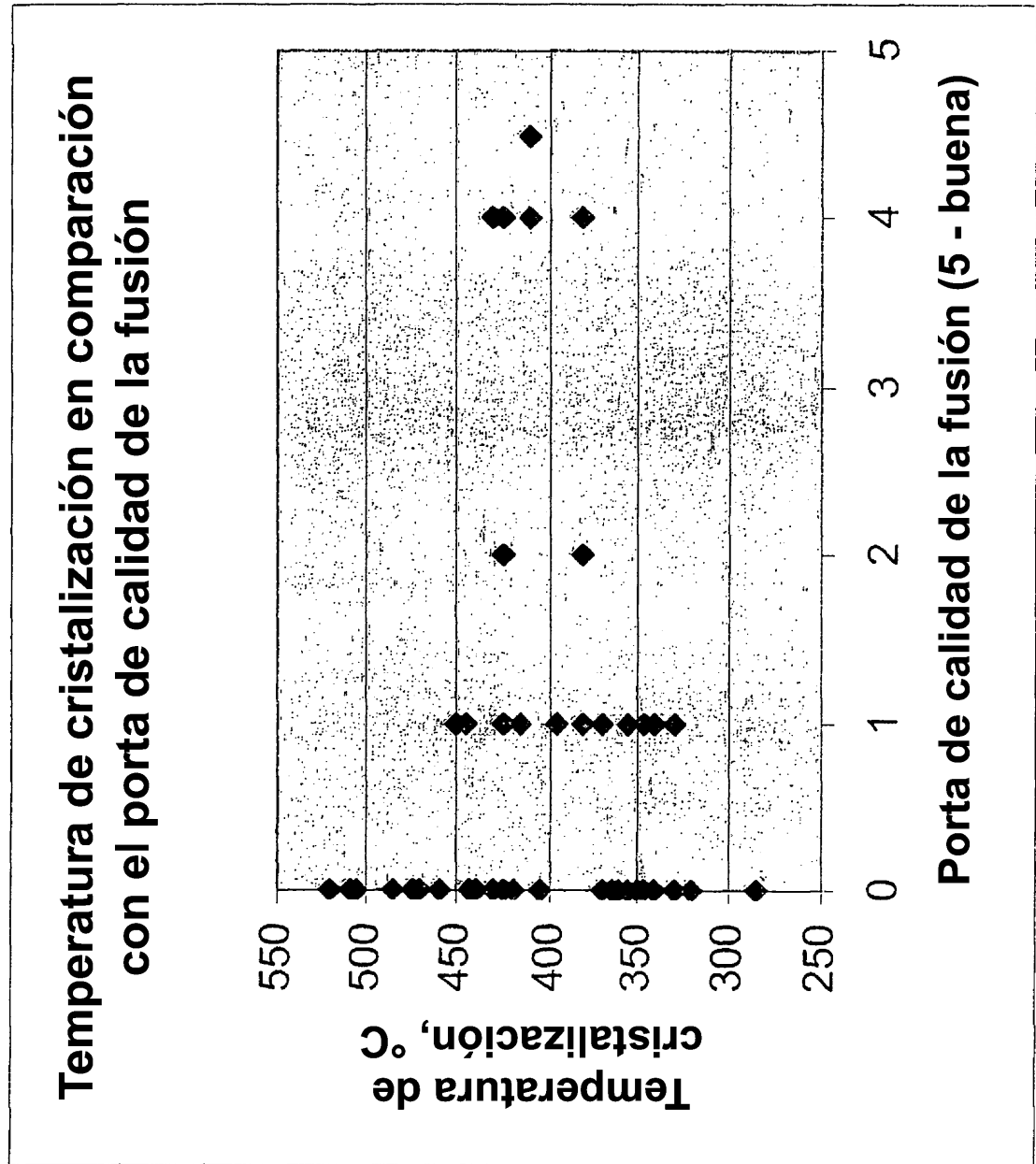


FIG. 7C

**Temperatura de transición vítrea en comparación
con el porta de calidad de la fusión**

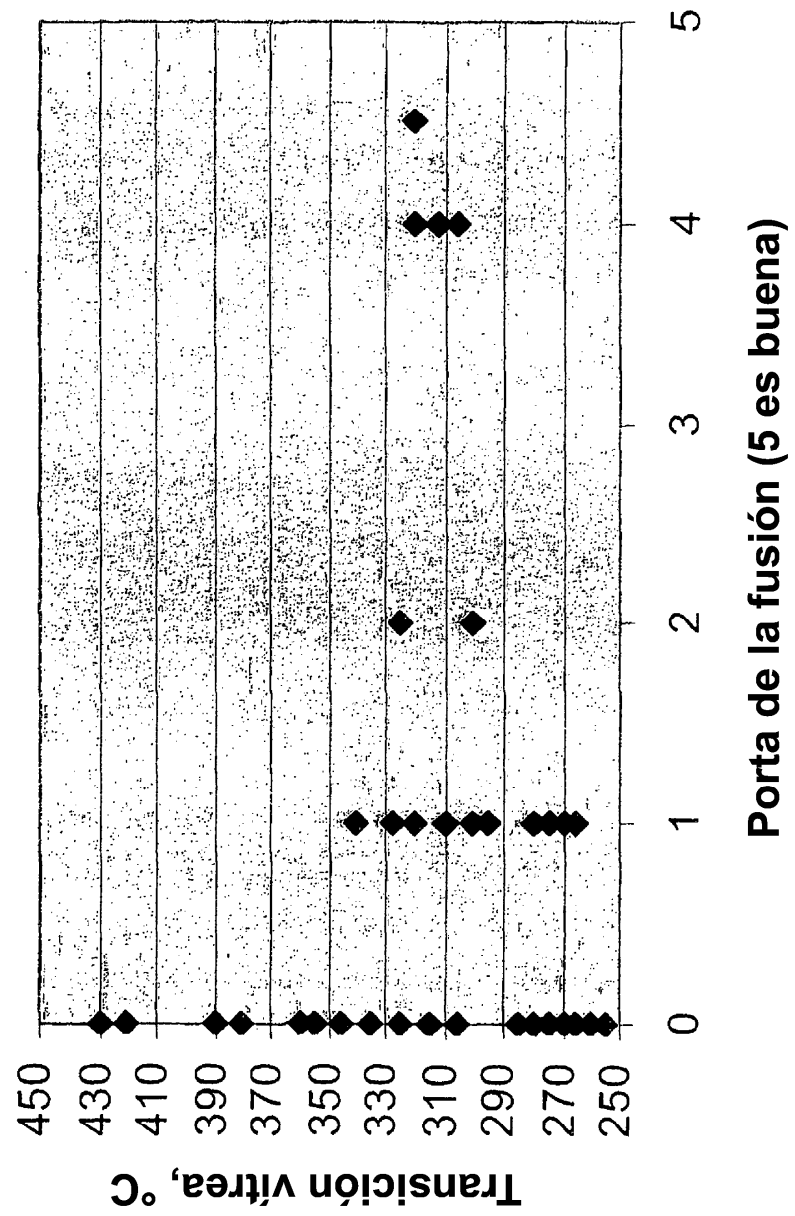


FIG. 7D

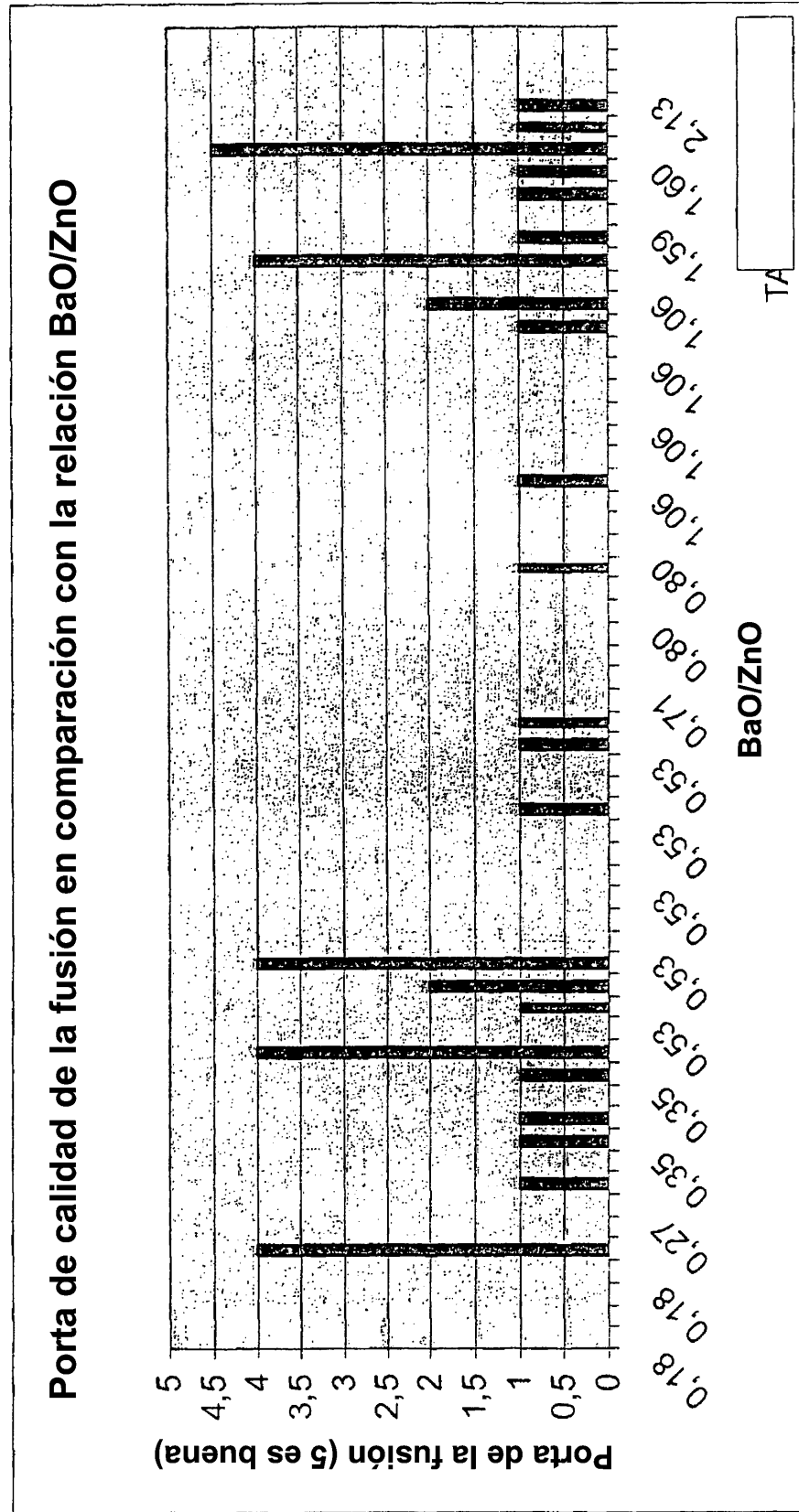


FIG. 8A

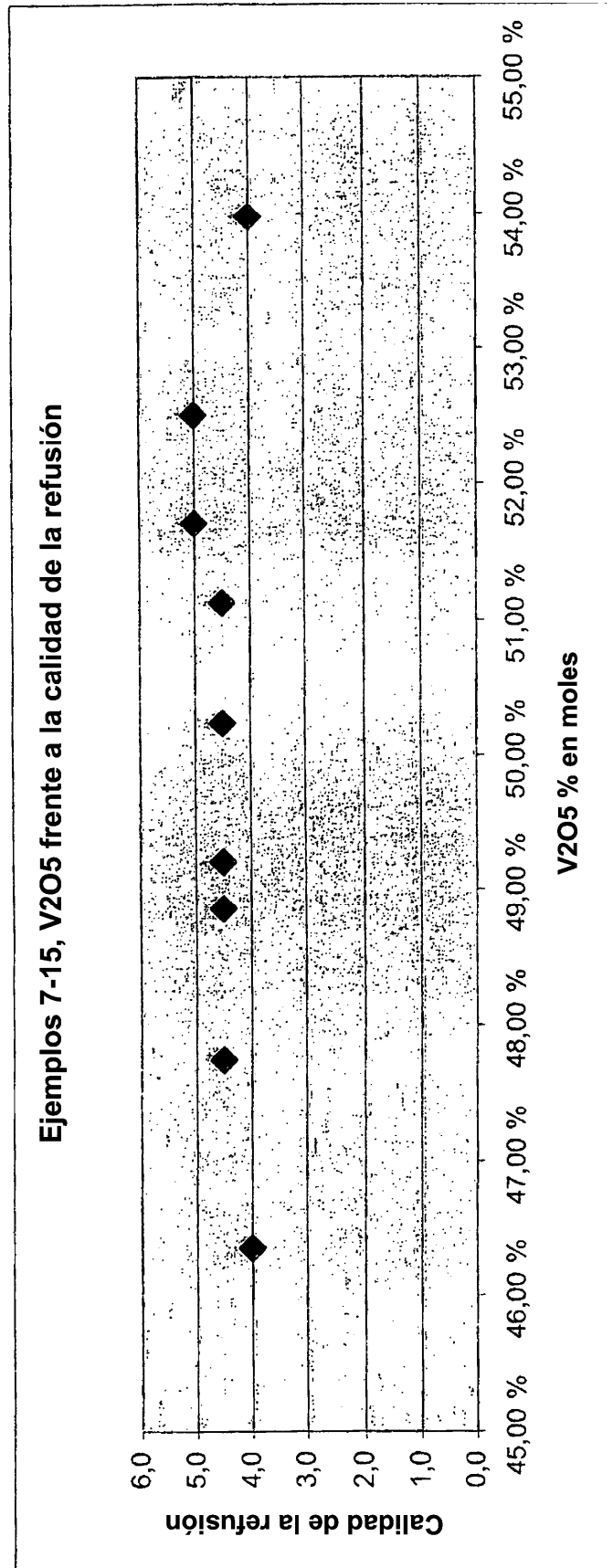


FIG. 8B

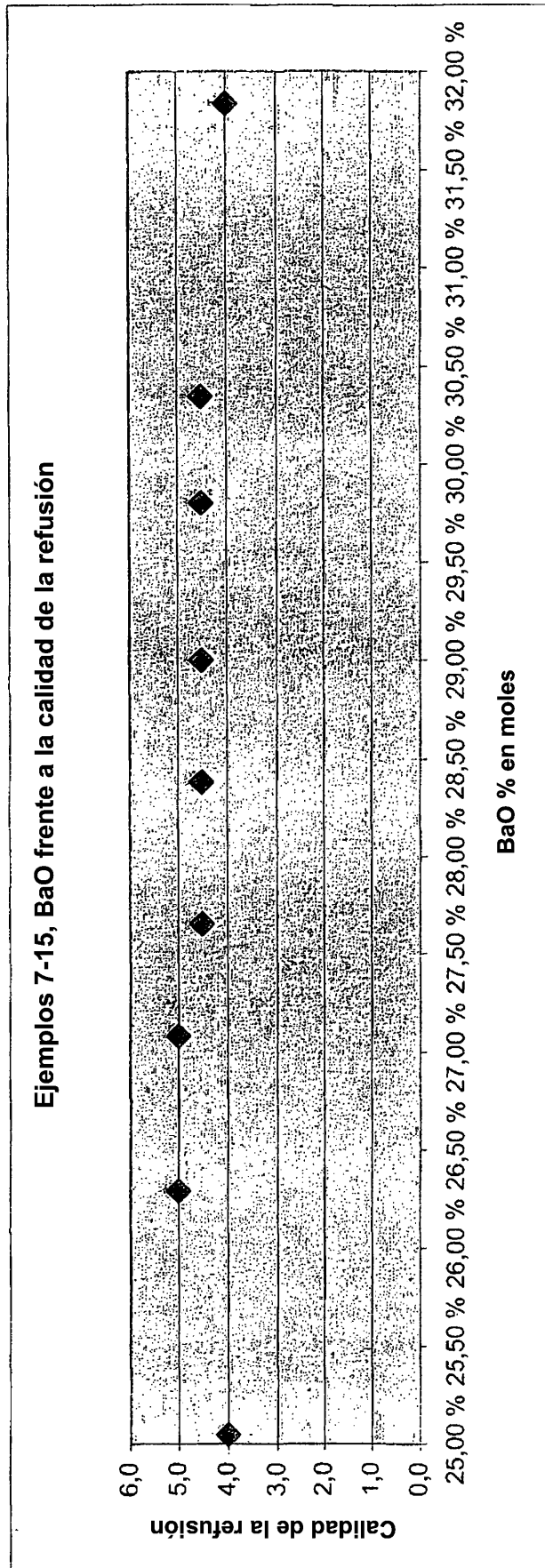


FIG. 8C

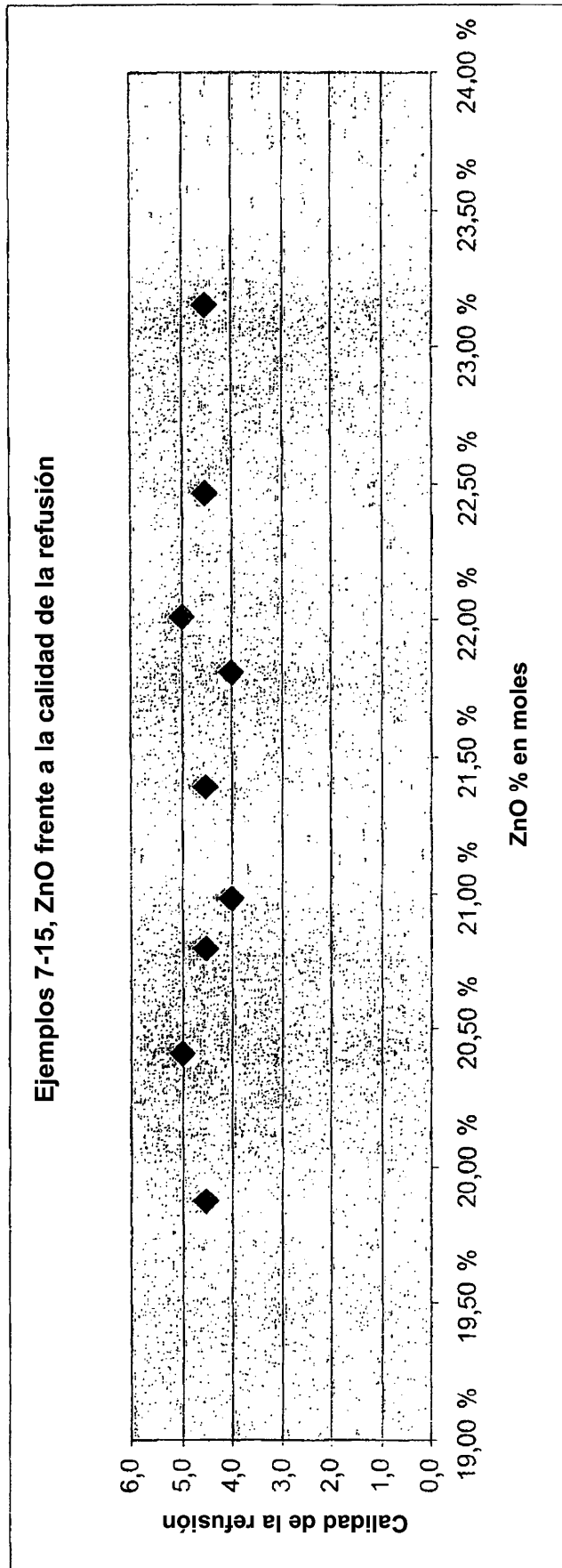


FIG. 9

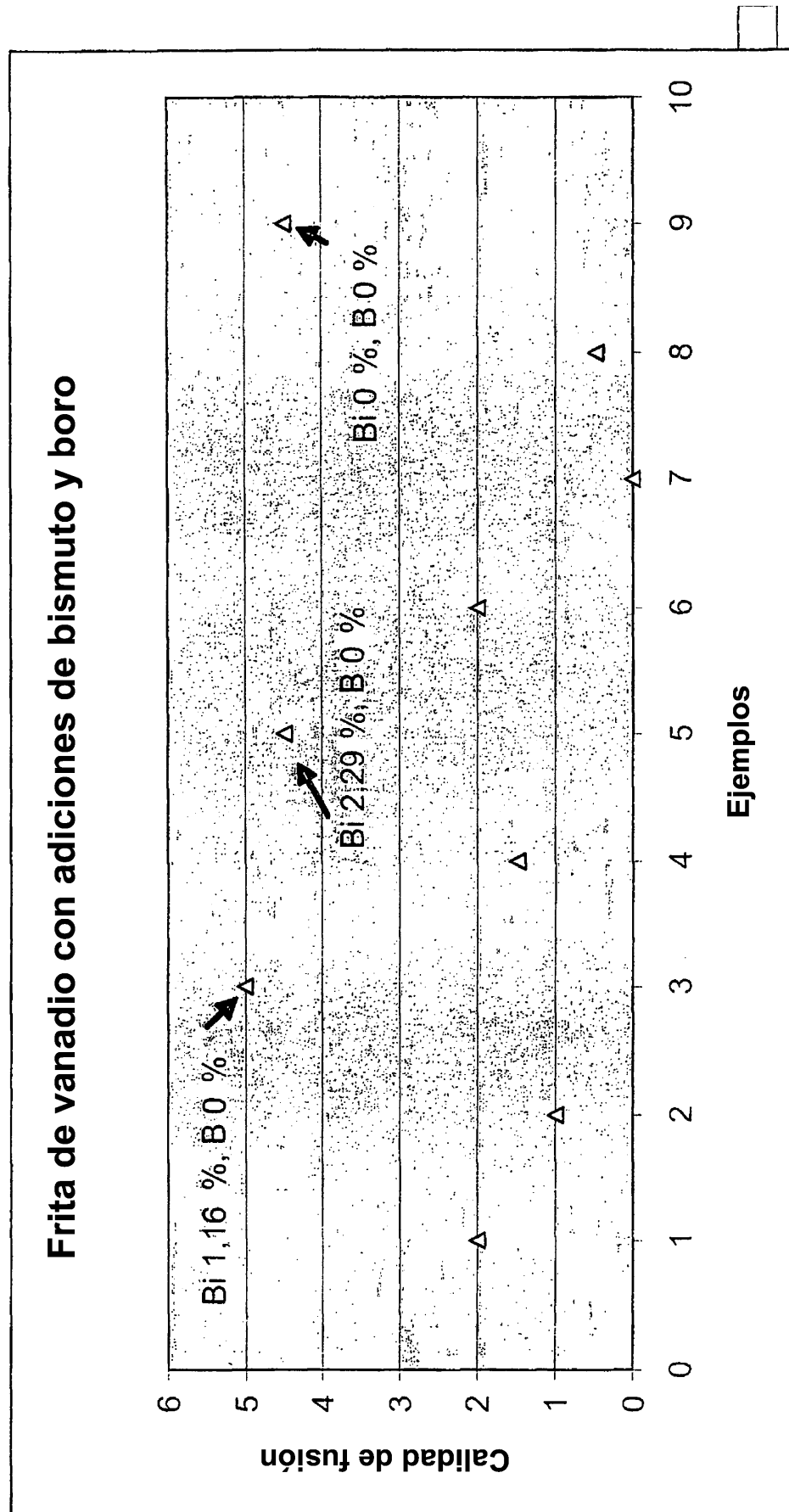


FIG. 10A

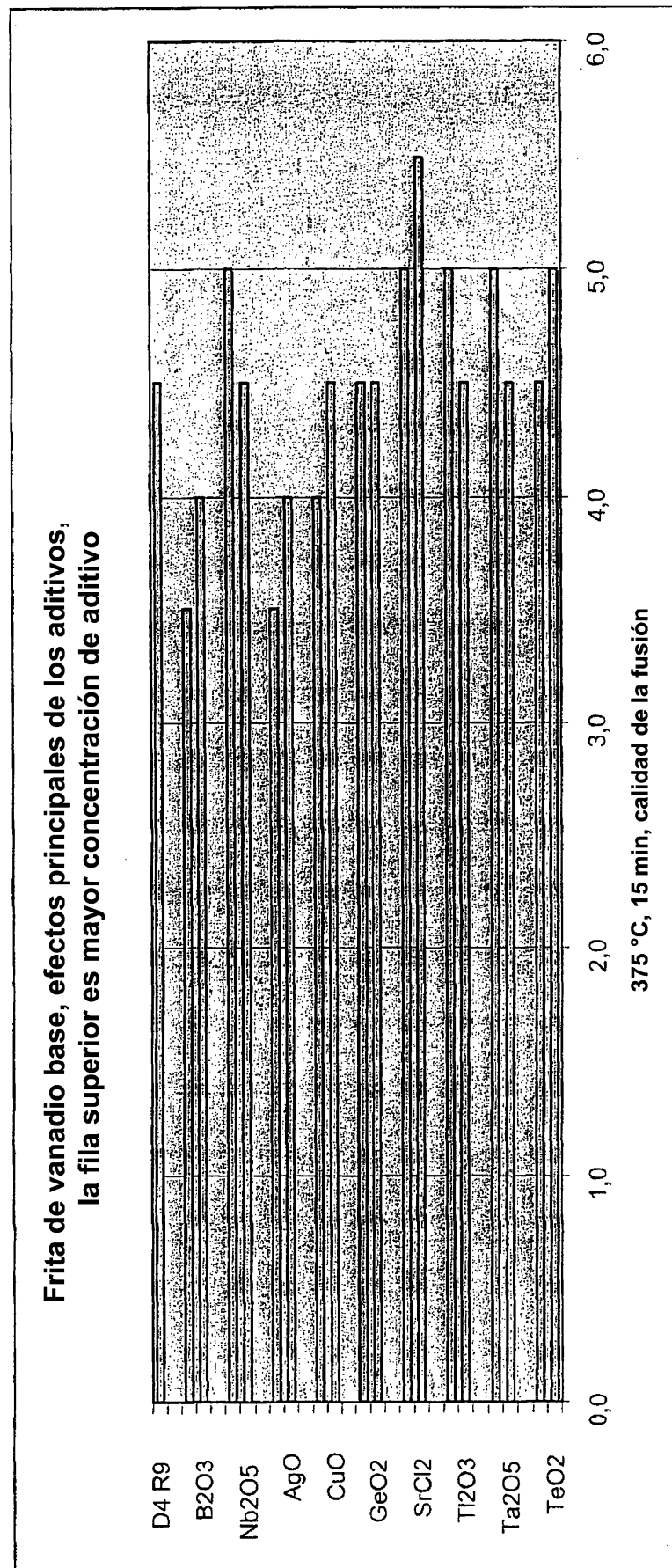


FIG. 10B

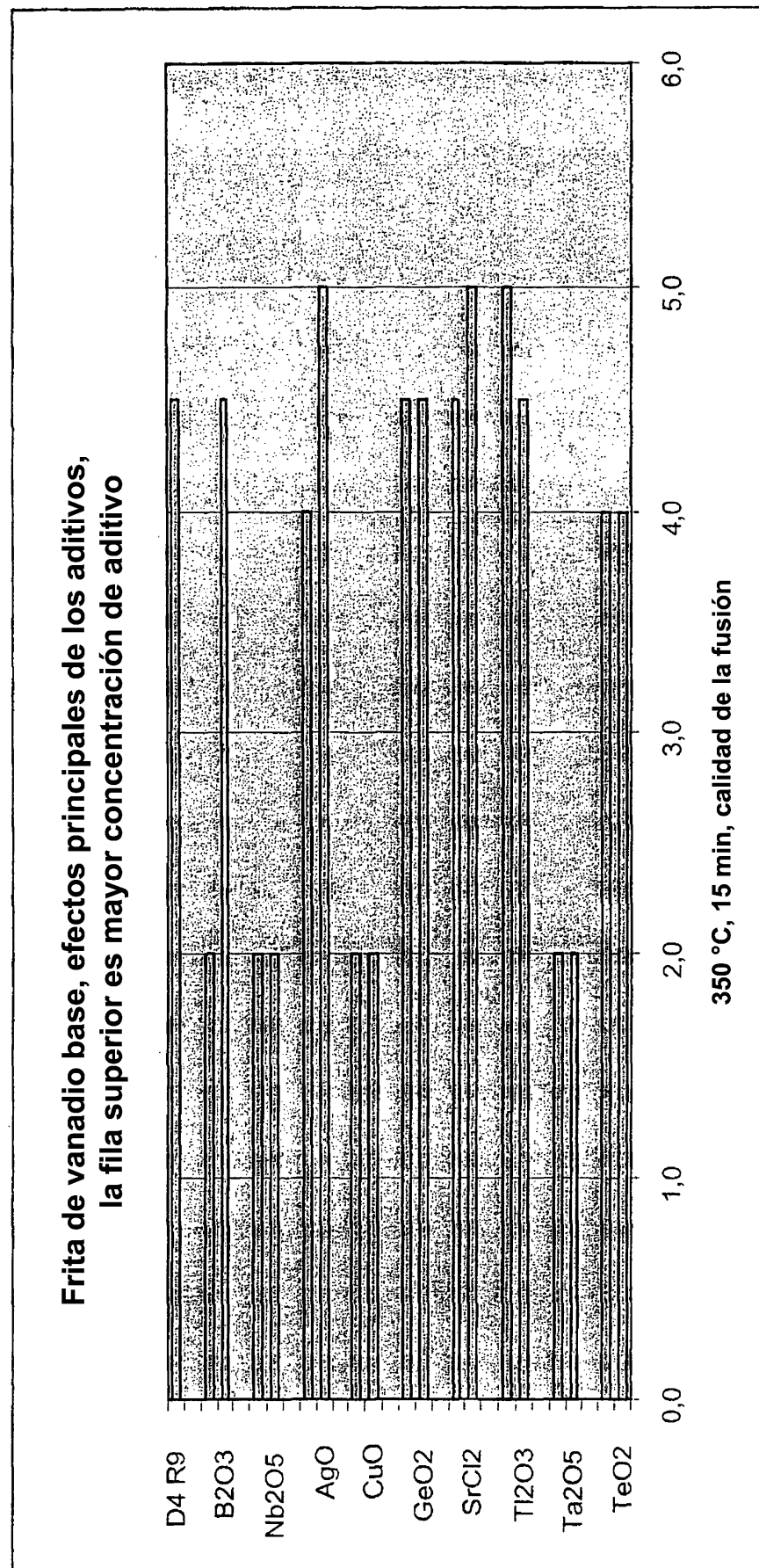


FIG. 10C

Frita de vanadio base, Tx punto de fusión alterada por los aditivos.
La fila superior es mayor concentración de aditivo

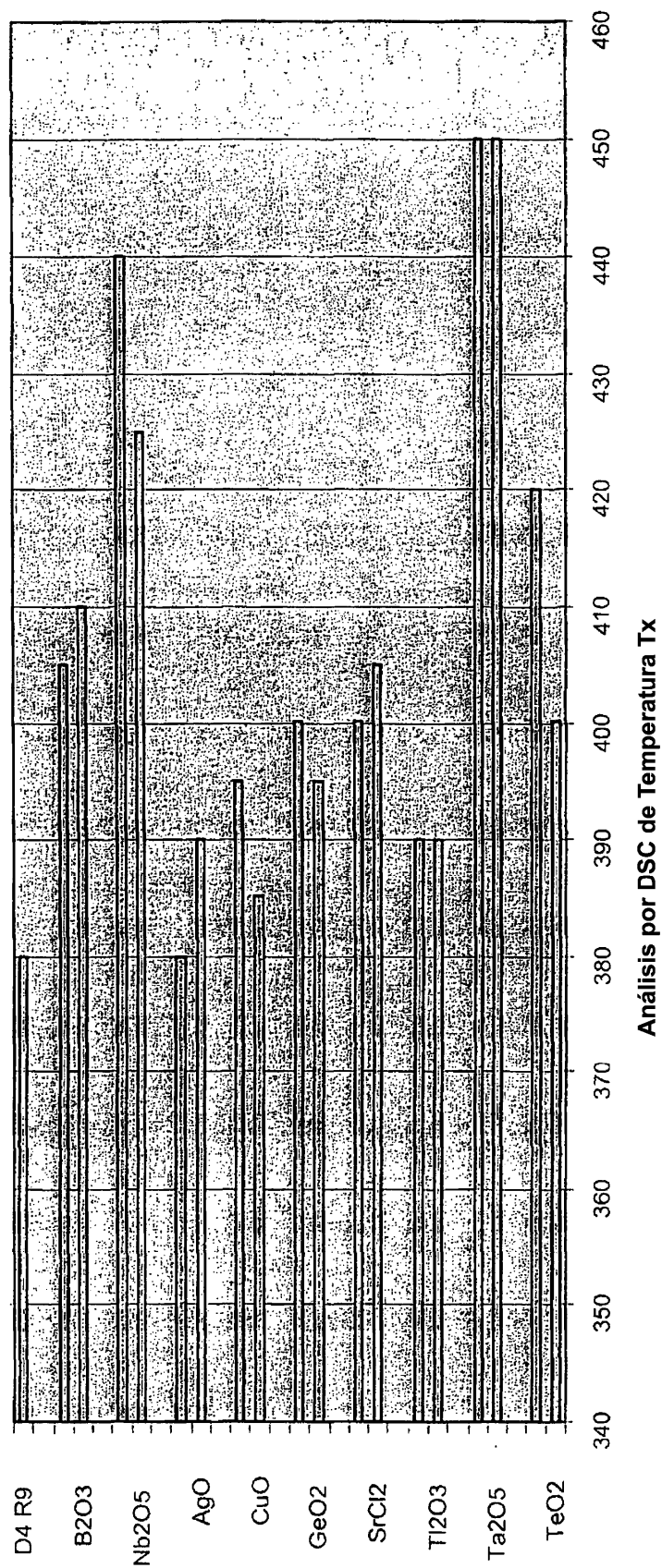


FIG. 11A

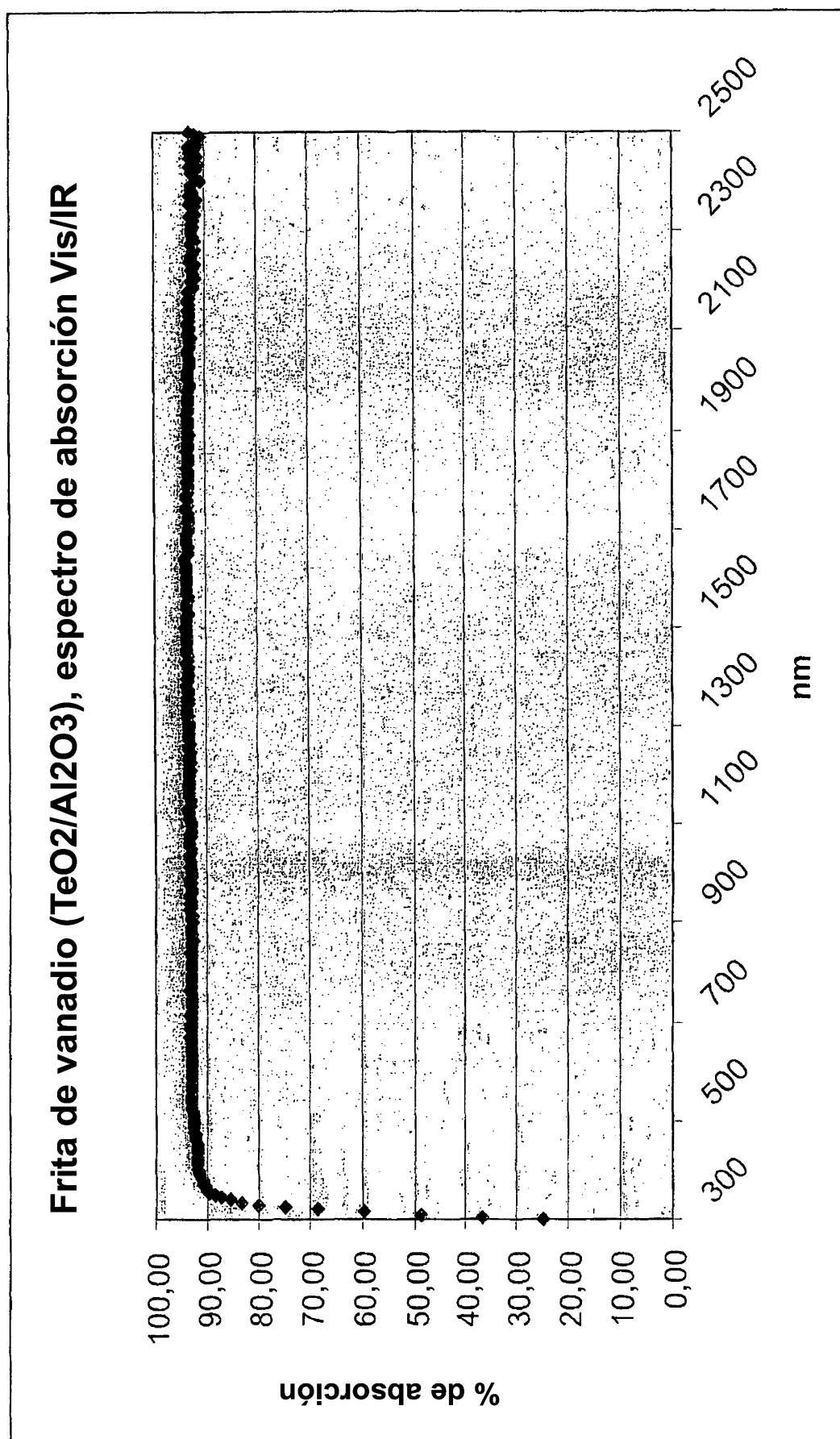


FIG. 11B

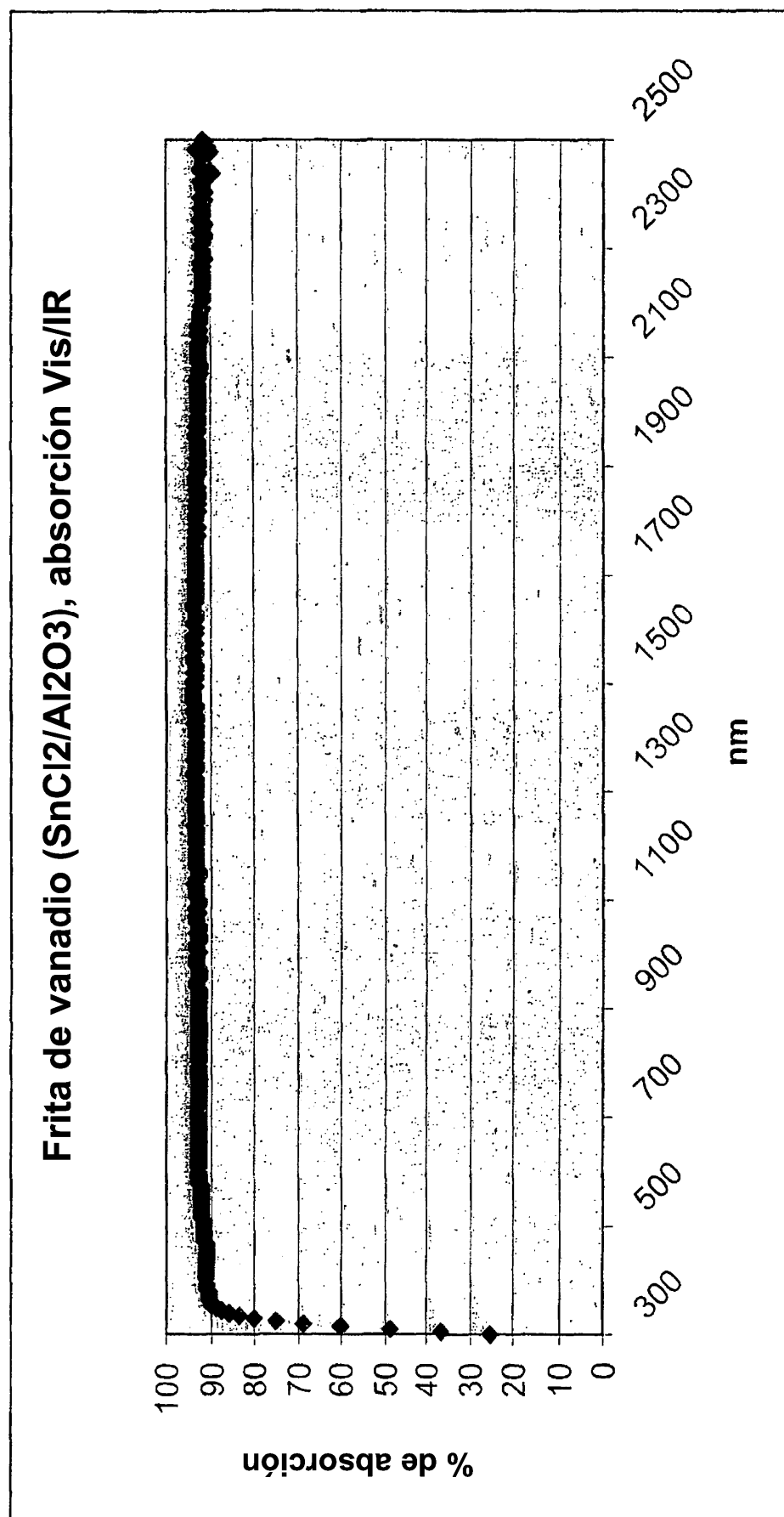


FIG. 11C

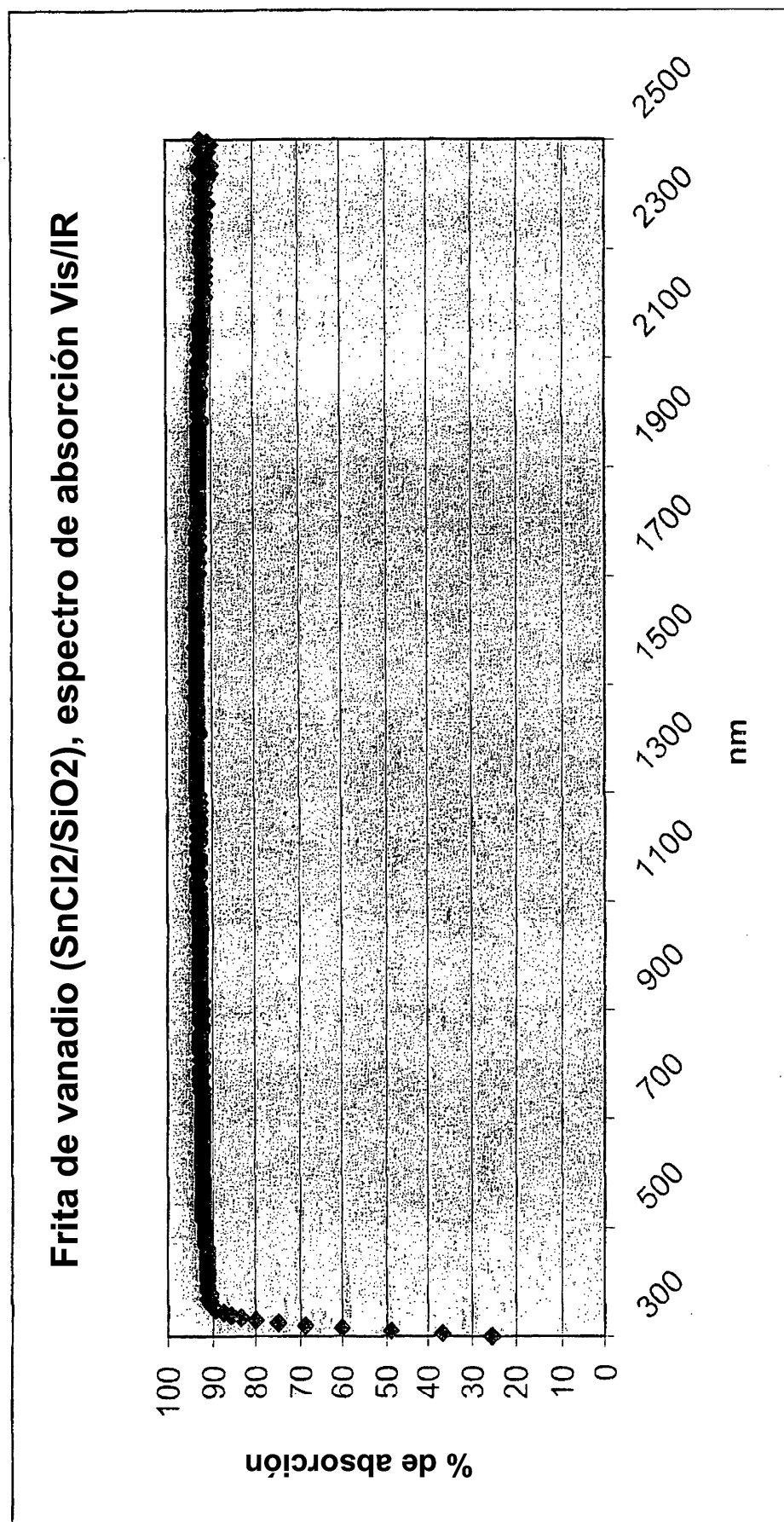


FIG. 12A

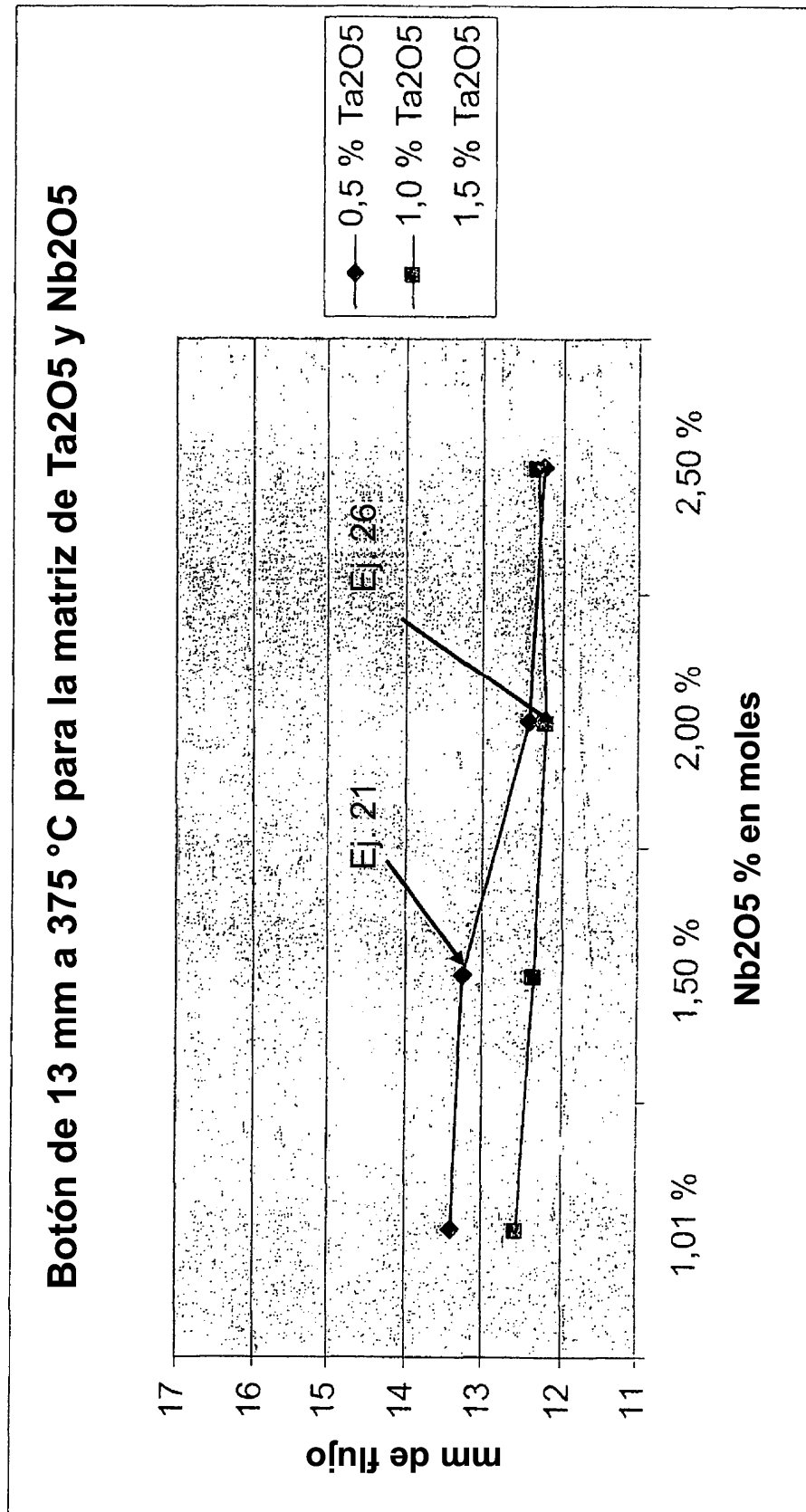


FIG. 12B

Botón de 13 mm a 400 °C para la matriz de Ta₂O₅ y Nb₂O₅

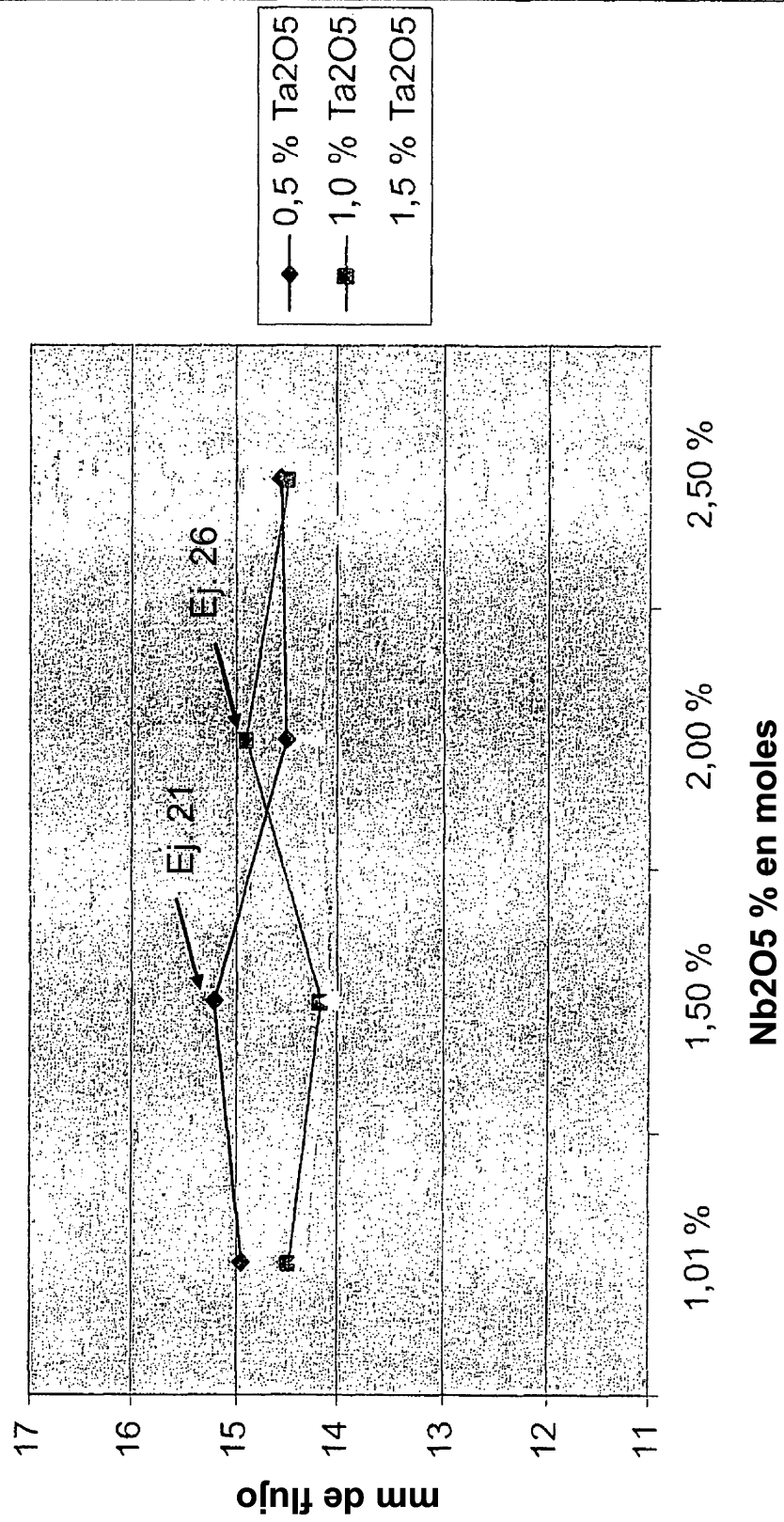


FIG. 12C

Botón de 13 mm a 425 °C para la matriz de Ta₂O₅ y Nb₂O₅

