

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 359**

51 Int. Cl.:

C03C 8/00	(2006.01)	C03C 8/04	(2006.01)
C03C 3/062	(2006.01)	C03C 8/18	(2006.01)
C03C 3/066	(2006.01)		
C03C 3/089	(2006.01)		
C03C 8/06	(2006.01)		
C03C 8/14	(2006.01)		
C03C 8/20	(2006.01)		
C03C 17/34	(2006.01)		
C03B 23/00	(2006.01)		
C23D 5/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2014 PCT/US2014/042661**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15009377**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2014 E 14826644 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 3022164**

54 Título: **Método para formar esmalte de vidrio duradero**

30 Prioridad:

17.07.2013 US 201361847100 P

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

08.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SAKOSKE, GEORGE E.;
MAITLAND, PHIL;
SPEER, DIETRICH y
WALTER, FRANK**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 703 359 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

Método para formar esmalte de vidrio duradero

5 **Campo**

La presente materia objeto se refiere a un método para formar un esmalte de múltiples capas.

10 **Antecedentes**

10 Composiciones de esmalte de vidrio duradero se conocen en la técnica. Estas composiciones de esmalte vidrio (o cerámica) se sabe que son útiles para formar recubrimientos decorativos para objetos de cristal, objetos de loza, vidrio de arquitectura y similares. Son especialmente útiles en la formación de bordes coloreados alrededor de láminas de vidrio usadas para parabrisas de automoción, luces laterales y luces de fondo. Estos bordes coloreados potencian la apariencia así como evitan degradación por UV de adhesivos subyacentes.

15 En general, estas composiciones de esmalte consisten esencialmente en una frita de vidrio, un colorante y un vehículo orgánico o portador. Los mismos se aplican a un sustrato deseado en una única capa y posteriormente se calientan a la llama para quemar el vehículo orgánico y fundir la frita, por tanto uniendo el recubrimiento de esmalte al sustrato.

20 Problemas e inconvenientes asociados con recubrimientos convencionales se han afrontado ajustando la composición de los esmaltes de vidrio. Estos ajustes a la composición alteran el rendimiento y habitualmente aumentan el coste de los esmaltes de vidrio resultantes. Además, aunque estos ajustes a las composiciones pueden mejorar una característica de rendimiento, pueden afectar de manera potencialmente negativa a otra, o aumentar de otro modo los costes de material y/o producción. Por tanto un equilibrio de necesidades, coste y rendimiento se requiere al alterar la composición de esmaltes de vidrio tradicionales.

25 Por ejemplo, el uso de recubrimientos de esmalte pueden tener un impacto negativo en propiedades mecánicas del sustrato, tal como resistencia y durabilidad. Un problema relacionado se produce al aumentar la opacidad del recubrimiento. La opacidad depende del grosor del esmalte y el pigmento que se carga en el mismo. Esta necesidad aparece en el vidrio de automoción, en el que un borde altamente opaco se recubre al vidrio con el fin de cubrir y proteger el adhesivo subyacente de la degradación por UV. Una carga de pigmento alta compromete la resistencia y durabilidad del recubrimiento y por consiguiente, se requiere una cantidad relativamente grande de esmalte, con un correspondiente aumento en coste.

30 Otro problema aparece cuando las regiones de sustrato requieren diferente opacidad, tal como vidrio requerido para tener una sección media ligeramente opaca y un borde oscuro. Para lograr este efecto es generalmente necesario realizar al menos dos pasos, una cobertura del sustrato completo, y la segunda cobertura solo del borde con el fin de lograr un recubrimiento más grueso a lo largo de la periferia. Este proceso es ineficiente y costoso.

35 Un problema adicional con los recubrimientos convencionales está asociado con láminas de vidrio para su uso de automoción, en el que el vidrio se recubre generalmente mediante impresión de pantalla con la composición de esmalte cerámica y se somete entonces a un proceso de formación a temperaturas elevadas. Durante este tratamiento, el esmalte se derrite y funde al sustrato de vidrio y entonces se forma el vidrio para dar una forma final deseada mediante troqueles de formación. Se sabe que recubrimientos de baja viscosidad tienden a adherirse a altas temperaturas a los materiales que cubren el troquel de formación.

40 Por tanto, se han sugerido diversas aproximaciones con el fin de facilitar la formación de láminas de vidrio con esmalte cerámico cubierto sobre el mismo con el fin de evitar que el esmalte se adhiera al troquel de formación. El objetivo de estas diversas aproximaciones era aumentar la tolerancia de los esmaltes a las temperaturas elevadas para doblar o formar, y para el contacto repetido entre la lámina de vidrio y el troquel de formación cubierto. Por ejemplo, el uso de polvos de óxido de metal, que incluye formulaciones que contienen óxido de bismuto se han propuesto. Determinados esmaltes que comprenden metales que pueden oxidarse u otros componentes que forman fases cristalinas provocan debilidades en el sustrato y cambios adversos en las propiedades mecánicas del vidrio de automoción. Específicamente, sistemas de alta expansión térmica producen un sustrato de vidrio débil, tal como cuando está presente litio, y tienen propiedades de flujo pasante de plata pobres, así como inadecuadas propiedades de antiadhesión.

45 Como un problema adicional, un número de sistemas de esmalte cerámico anteriores emplean una frita de vidrio que contiene plomo. Para consideraciones medio ambientales es deseable evitar el uso de cualquier sistema que contiene plomo. También, aunque algunos de los sistemas de esmalte anteriores pueden realizarse bastante bien en procesos de formación de vidrio convencionales, algunos no son satisfactorios para su uso en los procesos de "doblado profundo" desarrollados recientemente para formar partes de vidrio de automoción altamente curvadas.

50 Diversas aproximaciones se han sugerido con el fin de proporcionar esmaltes de vidrio con durabilidad y resistencia adecuada a determinados agentes químicos, con los que pueden entrar en contacto. Determinados componentes incorporados en un esmalte para lograr estos objetivos aumentan el coste de los esmaltes y pueden requerir

temperaturas de calentamiento a la llama más altas para los esmaltes, por tanto, aumentando los costes de producción. Con este fin, cualquier componente de pigmento incluido en los esmaltes de vidrio debe limitarse también debido al aumento del contenido de pigmento de un esmalte de vidrio para producir colores intensos, disminuye la durabilidad del esmalte y aumenta la temperatura de calentamiento a la llama. También disminuirá la resistencia de unión al sustrato a medida que se aumentan los pigmentos.

Sumario

Las dificultades e inconvenientes asociados con esmaltes de vidrio y estrategias de recubrimiento anteriormente conocidos se abordan en los presentes métodos y combinaciones relacionadas y esmaltes. La presente materia objeto proporciona un método para formar los esmaltes.

La presente materia objeto se refiere a métodos para formar esmaltes de múltiples capas.

La presente invención se describe mediante los siguientes artículos:

Artículo 1: Método para formar un esmalte de múltiples capas, que comprende:

formar una capa de superficie de contacto sobre una superficie de un sustrato, formándose la capa de superficie de contacto formándose depositando y calentando a la llama un material de superficie de contacto que comprende una parte de sólidos y un vehículo, incluyendo la parte de sólido frita de vidrio, pigmento, y un modificador de expansión seleccionado del grupo que consiste en silicatos de zinc, silicatos de magnesio, silicatos de bario, silicatos de estroncio, silicatos de aluminio estroncio o bario, silicatos de aluminio litio, silicatos de circonio, silicatos de magnesio bario, silicatos de titanio bario, cordierita, circonia, circono, alúmina, sílice, titania y mezclas de los mismos, formar una capa opaca por encima de la capa de superficie de contacto, formándose la capa opaca depositando y calentando a la llama un material opaco que comprende una parte de sólidos y un vehículo, incluyendo la parte de sólido frita de vidrio desde aproximadamente el 5 % en peso hasta aproximadamente el 60 % en peso, pigmento desde aproximadamente el 40 % en peso hasta aproximadamente el 95 % en peso, y un modificador de expansión desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 15 % en peso, y formar una capa duradera por encima de la capa opaca, formándose la capa duradera depositando y calentando a la llama un material duradero que comprende una parte de sólidos y un vehículo, incluyendo la parte de sólido frita de vidrio desde aproximadamente el 60 % en peso hasta aproximadamente el 98 % en peso, y pigmento desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 40 % en peso, en el que la capa duradera define una superficie expuesta del esmalte de múltiples capas.

Artículo 2: Método según el artículo 1, en el que:

el vehículo de cada uno del material de superficie de contacto, el material opaco, y el material duradero comprende un disolvente y un aglutinante; y depositar comprende imprimir digitalmente cada uno del material de superficie de contacto, el material opaco, y el material duradero y secar para retirar el disolvente del mismo.

Artículo 3: Método según el artículo 1, en el que el calentamiento a la llama de cada uno del material de superficie de contacto, el material opaco, y el material duradero se realiza de manera simultánea o separada.

Artículo 4: Método según el artículo 1, en el que:

la frita de vidrio del material de superficie de contacto comprende frita de vidrio de borosilicato de zinc, el pigmento del material de superficie de contacto se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclado de CuCr, CuCrMn, FeCrCo, TiO₂, y combinaciones de los mismos, y el modificador de expansión del material de superficie de contacto se selecciona del grupo que consiste en cordierita, beta-eucryptita, circonia, circono, y combinaciones de los mismos, el material de superficie de contacto que comprende antes de calentar a la llama:

la frita de vidrio desde aproximadamente el 35 % en peso hasta aproximadamente el 95 % en peso, el pigmento desde aproximadamente el 5 % en peso hasta aproximadamente el 65 % en peso, y el modificador de expansión desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 10 % en peso.

Artículo 5: Método según el artículo 4, en el que el material de superficie de contacto además incluye material de control de intercambio iónico que incluye al menos uno de iones de sodio o iones de potasio.

Artículo 6: Método según el artículo 1, en el que:

la frita de vidrio del material opaco se selecciona del grupo que consiste en frita de vidrio a base de boro, frita

de vidrio a base de zinc, y combinaciones de las mismas,
 el pigmento del material opaco se selecciona del grupo que consiste en (a) óxidos de metal mezclado de cobre y cromo; (b) óxidos de metal mezclado de cobre, cromo y manganeso, (c) óxidos de metal mezclado de hierro, cromo y cobalto, y (d) óxido de titanio, y cualquier combinación de (a), (b), (c), y (d), y
 el modificador de expansión del material opaco se selecciona del grupo que consiste en cordierita, beta-eucryptita, circonia, circonio, y combinaciones de los mismos

Artículo 7: Método según el artículo 1, en el que el pigmento del material duradero se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclado de CuCr, CuCrMn, FeCrCo, TiO₂, y combinaciones de los mismos, y la frita de vidrio en el material duradero se selecciona del grupo que consiste en composición 1, composición 2, composición 3, composición 4 y combinaciones de las mismas, en el que:

la composición 1 comprende:

- (a) 38 - 60 % en peso de SiO₂,
- (b) 5,1 - 22,9 % en peso de B₂O₃,
- (c) 8,1 - 18 % en peso de TiO₂,
- (d) 0,1 - 14,9 % en peso de ZnO,
- (e) 0,1 - 4,5 % en peso de Li₂O
- (f) 0,1 - 18 % en peso de K₂O, y
- (g) 1 - 7 % en peso de F⁻¹;

la composición 2 comprende:

- (a) 40 - 70 % en peso de Bi₂O₃,
- (b) 25 - 40 % en peso de SiO₂,
- (c) 0 - 4 % en peso de TiO₂,
- (d) 0 - 5 % en peso de K₂O,
- (e) 0 - 4 % en peso de Li₂O, y
- (f) 0 - 4 % en peso de F⁻¹;

la composición 3 comprende:

- (a) 40 - 70 % en peso de Bi₂O₃,
- (b) 25 - 40 % en peso de SiO₂,
- (c) 0 - 4 % en peso de TiO₂,
- (d) 0 - 5 % en peso de K₂O,
- (e) 0 - 4 % en peso de Li₂O,
- (f) 0 - 4 % en peso de F⁻¹,
- (g) 0 - 3 % en peso de B₂O₃,
- (h) 0 - 5 % en peso de Al₂O₃, y
- (i) 0 - 8 % en peso de Na₂O;

la composición 4 comprende:

- (a) 20,1 - 22,9 % en peso de SiO₂,
- (b) 5,1 - 22,9 % en peso de B₂O₃,
- (c) 10,5 - 18 % en peso de TiO₂,
- (d) 13,1 - 14,9 % en peso de ZnO,
- (e) 0,1 - 4,5 % en peso de Li₂O,
- (f) 0,1 - 18 % en peso de K₂O, y
- (g) 1 - 7 % en peso de F⁻¹.

Artículo 8: Método según el artículo 1, que incluye además depositar y calentar a la llama un material de carga que comprende una parte de sólidos que incluye:

frita de vidrio desde aproximadamente el 5 % en peso hasta aproximadamente el 80 % en peso, pigmento desde el 0 % en peso hasta aproximadamente el 50 % en peso, y un componente de carga desde aproximadamente el 20 % en peso hasta aproximadamente el 95 % en peso y seleccionado del grupo que consiste en alúmina, polvo de silicio, circonio, circonia, cordierita, willemita, beta-eucryptita y óxidos de metal de transición, dióxido de silicio, y combinaciones de los mismos, en el que a) el material de carga además incluye una parte de vehículo que comprende un disolvente y un aglutinante y se deposita y calienta a la llama para formar una capa de carga entre la capa de superficie de contacto y la capa opaca, o b) el material de carga se deposita y calienta a la llama como parte de la capa opaca.

Artículo 9: Método según el artículo 8, en el que:

5 la frita de vidrio en el material de carga comprende frita de vidrio de borosilicato de zinc, el pigmento en el material de carga se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclado de (a) cobre y cromo; (b) cobre, cromo, y manganeso, (c) hierro, cromo, y cobalto, y (d) dióxido de titanio y cualquier combinación de (a), (b), (c), y (d), y combinaciones de los mismos.

10 Artículo 10: Método según el artículo 1, que incluye además formar un flujo de plata a través de la capa entre la capa opaca y la capa duradera, formándose el flujo de plata a través de la capa depositando y calentando a la llama un flujo de plata a través de material que comprende una parte de sólidos y un vehículo, incluyendo la parte de sólidos una frita de vidrio y un aditivo de control de migración de plata seleccionados del grupo que consiste en fritas de vidrio que contienen azufre, metal de silicio, metal de hierro, metal de zinc, y combinaciones de los mismos.

15 Artículo 11: Método según el artículo 1, que incluye además formar una capa de antiadhesión sobre la capa duradera, formándose la capa de antiadhesión depositando y calentando a la llama un material de antiadhesión que comprende una parte de sólidos y un vehículo, incluyendo la parte de sólidos un material de semilla cristalina desde aproximadamente el 5 % en peso hasta el 100 % en peso, frita de vidrio desde el 0 % en peso hasta aproximadamente el 70 % en peso, y pigmento desde el 0 % en peso hasta aproximadamente el 60 % en peso.

20 Artículo 12: Método según el artículo 11, en el que:

25 la frita de vidrio en el material de antiadhesión comprende frita de vidrio de borosilicato de bismuto, el pigmento en el material de antiadhesión se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclado de CuCr, CuCrMn, FeCrCo, TiO₂, y combinaciones de los mismos, y el material de semilla cristalina se selecciona del grupo que consiste en silicatos, titanatos, aluminatos, circonatos, boratos, arcillas, feldspatos, y combinaciones de los mismos.

30 Artículo 13: Método según el artículo 1, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en vidrio, cerámica, metal o silicio.

Artículo 14: Método según el artículo 12, en el que el sustrato es vidrio de automoción y el método además incluye calentar y doblar el vidrio de automoción después de que se forme el esmalte de múltiples capas sobre el mismo.

35 Artículo 15: Método según el artículo 1, en el que el pigmento del material duradero se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclado de CuCr, CuCrMn, FeCrCo, TiO₂, y combinaciones de los mismos, y la frita de vidrio en el material duradero es la composición 4, en el que: la composición 4 comprende:

40 (h) 20,1 - 22,9 % en peso de SiO₂,
 (i) 5,1 - 22,9 % en peso de B₂O₃,
 (j) 10,5 - 18 % en peso de TiO₂,
 (k) 13,1 - 14,9 % en peso de ZnO,
 (l) 0,1 - 4,5 % en peso de Li₂O,
 (m) 0,1 - 18 % en peso de K₂O, y
 45 (n) 1 - 7 % en peso de F⁻¹.

50 La presente materia objeto proporciona un método para formar un esmalte de múltiples capas en el que las capas individuales pueden adaptarse para afectar a las características de rendimiento del esmalte en conjunto, aunque no afectando directamente a las otras capas del esmalte o a sus características de rendimiento específicas. El método de aplicación de impresión digital para las capas del esmalte proporciona control preciso y permite el diseño y estampación del esmalte a un sustrato.

55 Como se comprenderá, la materia objeto descrita en el presente documento de otras y diferentes realizaciones y sus diversos detalles pueden sufrir modificaciones en diversos aspectos, todo sin apartarse de la materia objeto reivindicada. En consecuencia, los dibujos y la descripción han de considerarse como ilustrativos y no restrictivos.

Técnica anterior

60 Los documentos de la técnica anterior EP 2 368 859 A (D1), US 2010 / 0009836 A (D2) y US 2002 / 0004443 A (D3) se refieren a composiciones de esmalte que pueden usarse en vidrio de automoción. Estos documentos de la técnica anterior no dan a conocer sistemas de esmalte de múltiples capas.

El documento de la técnica anterior US 2003 / 0059600 A (D4) se refiere a la formación de sistemas de esmalte de dos capas. El mismo no da a conocer el concepto de capa de superficie de contacto y capa opaca.

65 **Breve descripción de los dibujos**

Estos, así como otras características, aspectos y ventajas de la presente materia objeto, se entenderán y apreciarán más completamente mediante la referencia a la siguiente descripción más detallada de las realizaciones de ejemplo de la presente materia objeto junto con los dibujos adjuntos.

- 5 La figura 1 es una vista en sección transversal esquemática de una realización de ejemplo de esmalte de múltiples capas sobre un sustrato.
 La figura 2 es una vista en sección transversal esquemática de otra realización de ejemplo de esmalte de múltiples capas sobre un sustrato.
 10 La figura 3 es una vista en sección transversal esquemática de aún otra realización de ejemplo de esmalte de múltiples capas sobre un sustrato.
 La figura 4 es una vista en sección transversal esquemática de aún otra realización de ejemplo de esmalte de múltiples capas sobre un sustrato.

Descripción detallada de las realizaciones

15 La materia objeto descrita en el presente documento proporciona esmaltes de múltiples capas y un método para formar los esmaltes sobre sustratos. Los esmaltes de múltiples capas de la presente materia objeto comprenden una configuración de múltiples capas que es relativamente barata y simple de producir, es duradera, y muestra buenas características de rendimiento, mientras que al mismo tiempo se produce más fácilmente que con la tecnología existente.

20 Los esmaltes son de múltiples capas, en los que cada capa se incluye para un beneficio específico e imparte características especiales al esmalte no disponibles en esmaltes de una capa. Los esmaltes de múltiples capas son adaptables a diversos usos y necesidades previstos, y proporcionan una alternativa de potenciación de rendimiento y económica a las técnicas de producción tradicionales. Las diversas capas pueden adaptarse para un propósito o entorno específico ajustando su composición, sin afectar significativamente a las características de rendimiento de las capas restantes.

Esmaltes

30 La presente materia objeto proporciona un esmalte de vidrio de múltiples capas que tienen características de rendimiento mejoradas. Debido a que los esmaltes habituales son recubrimientos de una capa, cualquier ajuste a la composición para afectar a una característica de rendimiento particular influye necesariamente en el recubrimiento completo y propiedades del mismo. En algunas circunstancias, el ajuste para afectar a una característica de rendimiento también puede afectar de manera perjudicial a otras características de rendimiento de los esmaltes de una capa conocidos.

35 Por el contrario, la presente materia objeto proporciona una pluralidad de capas separadas, acumuladas para formar un esmalte de múltiples capas. Las capas separadas pueden alterarse individualmente para afectar a una característica de rendimiento particular sin cambiar el rendimiento de las otras capas. Cada capa sucesiva se imprime sobre la capa anterior y se calienta a la llama. Técnicas de impresión digital son una técnica de ejemplo para depositar las capas separadas con el fin de proporcionar control preciso del patrón y grosor del esmalte. Composiciones de tinta que van a imprimirse digitalmente se formulan para cada capa y comprenden un componente de vehículo y un componente de sólidos. El vehículo para la tinta normalmente comprende un disolvente y un aglutinante de resina si es necesario, que se queman durante el calentamiento a la llama de las capas. La composición general para el vehículo se comentará en más detalle en el presente documento y no se formula de manera necesaria específicamente para cada capa. Por el contrario, el componente de sólidos para cada composición de tinta se adapta específicamente para cada capa y se comentará en más detalle en el presente documento.

40 Usos habituales para los esmaltes de múltiples capas tal como se aplican a sustratos de vidrio incluyen automoción, arquitectural, estructural, de accesorio, de recipiente, LED, y aplicaciones de visualización/ decoración. los esmaltes de múltiples capas pueden aplicarse también a cerámica, metal, polímeros y similares. Los esmaltes de múltiples capas también son útiles en el recubrimiento de pistas conductoras en placas de circuito eléctricas y en aplicaciones de descongelación trasera para vidrio de automóviles y proporcionan protección contra la abrasión y desgaste que puede dañar la trayectoria eléctrica. Por otra parte, en un aspecto, estos esmaltes coloreados opacos tienen la capacidad de ocultar barras de interconexión que contienen plata y conexiones de cable de sistemas de descongelación de vidrio trasero vistos desde el exterior del vehículo.

45 El presente objeto proporciona un esmalte de múltiples capas en el que cada capa individual puede alterarse para adaptar propiedades y características del esmalte calentado a la llama en conjunto. La alteración de cada capa no cambia las características de rendimiento de las otras, capas separadas. El esmalte puede adaptarse ventajosamente añadiendo o quitando capas, ajustando los componentes de una o más capas, o ajustando el grosor de una o más capas. Cada capa proporciona una mejora en el rendimiento del esmalte y el ajuste a la misma aborda necesidades particulares para un uso y situación particular.

60 Los esmaltes calentados a la llama de la presente materia objeto comprenden una capa de superficie de contacto, una

capa opaca, y una capa duradera. Esta disposición se representa en la figura 1, que muestra un esmalte 1 de múltiples capas unido a un sustrato 2. El esmalte 1 comprende una capa 3 de superficie de contacto unida a la superficie 10 del sustrato. Una capa 4 opaca está por encima de la capa 3 de superficie de contacto y una capa 5 duradera está por encima de la capa 4 opaca. La capa 5 duradera se muestra para definir una superficie expuesta del esmalte 1. Debe entenderse que al hacer referencia a las figuras en el presente documento, números que son idénticos entre figuras representan características que son similares en las realizaciones variantes.

Otras capas adicionales pueden incluir una capa de carga, un flujo de plata a través de la capa, y una capa de antiadhesión. Estas capas adicionales se representan en las figuras 2-4. Las figuras 2-4 muestran un esmalte 1 de múltiples capas sobre un sustrato 2 que tiene disposiciones similares tal como se describe para la figura 1. La figura 2 muestra adicionalmente una capa 6 de carga entre la capa 3 de superficie de contacto y la capa 4 opaca. La figura 3 es similar a la figura 2 incluyendo adicionalmente un flujo de plata a través de la capa 7 por encima de la capa 4 opaca. La figura 4 es similar a la figura 3 incluyendo adicionalmente una capa 8 de antiadhesión por encima de la capa 5 duradera. En este caso, la disposición puede ser tal como sigue: la capa de superficie de contacto está presente desde el 0 % hasta el 20 % en volumen del esmalte, la capa de carga está presente desde el 0 % hasta el 20 % en volumen del esmalte, la capa opaca está presente desde el 10 % hasta el 50 % en volumen del esmalte, el flujo de plata a través de la capa está presente desde el 0 % hasta el 25 % en volumen del esmalte, la capa duradera está presente desde el 10 % hasta el 50 % en volumen del esmalte, y la capa de antiadhesión está presente desde el 0 % hasta el 25 % en volumen del esmalte antes de calentar a la llama.

Estas y otras capas opcionales se comentarán en detalle adicional en el presente documento. Se entenderá que otras disposiciones de capas se contemplan y deben considerarse que son parte de la presente materia objeto.

Aunque no se limita a tal, en un aspecto, la capa duradera comprende una fritada de vidrio duradera, que es normalmente alta con respecto al coste, mientras que las capas interiores del esmalte generalmente comprenden un coste inferior, fritada de vidrio de baja fusión. Al limitar la fritada de vidrio de coste más alto a la capa duradera, y usando fritada de vidrio de menor coste para las capas interiores, proporciona un esmalte de vidrio adaptable pero duradero y relativamente barato.

Debe observarse que la presente materia objeto no está limitada a la composición o disposición de capas tal como se representa y describe en el presente documento y puede incorporar menos capas adicionales pueden disponerse de manera diferente según se desee.

Capa de superficie de contacto

La capa de superficie de contacto es la capa más inferior del esmalte de múltiples capas. La capa de superficie de contacto se adapta para recubrir adecuadamente o "mojar" la superficie de un sustrato y cuando se calienta a la llama, forma una unión fuerte con la misma. La capa de superficie de contacto se apoya entre el sustrato y las otras capas del esmalte tal como se muestra en las figuras 1-4. Otras capas del esmalte no están separadas necesariamente del sustrato por la capa de superficie de contacto y puede ponerse en contacto con el sustrato. Por ejemplo, tal como se muestra generalmente en las figuras 1-4, la capa duradera está en contacto con el sustrato 2 tal como se indica en la figura 1 en el punto 20.

La capa de superficie de contacto proporciona adhesión mejorada al sustrato ya que la capa de superficie de contacto pueden adaptarse para mojar adecuadamente y unir de manera fuerte con material de sustrato específico, mientras que al mismo tiempo sin afectar negativamente al rendimiento global del esmalte. Esto es debido a que la capa de superficie de contacto es responsable de la unión con el sustrato y por tanto adaptar su composición no afectará a otras características de rendimiento del esmalte, es decir, antiadhesión, durabilidad, etc.

La composición de la capa de superficie de contacto afecta a la adhesión y depende en gran medida de la composición del sustrato al que se une el esmalte. Generalmente, la capa de superficie de contacto contiene fritada de vidrio de baja fusión de bajo coste. La capa de superficie de contacto y otras capas generalmente tienen fritada de vidrio que es, pero no se requiere que sea así, menos duradera y más blanda que la fritada de vidrio usada en la capa duradera.

Específicamente, en el caso de cerámica y sustratos de vidrio, la fritada de vidrio comprende al menos un óxido de boro, silicio, aluminio, titanio, zinc, bismuto, estaño, bario, sodio, potasio, litio, calcio, cobalto, cromo, cerio, cobre, hierro, germanio, magnesio, manganeso, molibdeno, niobio, estroncio, wolframio, circonio. En el caso de células solares de silicio, la fritada de vidrio comprende óxidos al menos de un metal seleccionado del grupo que consiste en silicio, plomo, bismuto, aluminio, zinc, titanio, tantalio, fósforo, metales alcalinos y metales alcalinotérreos. En el caso de sustratos de metal, la fritada de vidrio comprende al menos un óxido de boro, silicio, aluminio, titanio, zinc, bismuto, estaño, bario, sodio, potasio, litio, calcio, cobalto, níquel, cromo, cerio, cobre, hierro, germanio, magnesio, manganeso, molibdeno, niobio, estroncio, wolframio y circonio. En un aspecto, se usa una fritada de vidrio de borosilicato de zinc.

La capa de superficie de contacto comprende un modificador de expansión para ayudar a reducir las diferencias de expansión térmica potenciales entre el sustrato y el esmalte de múltiples capas. Modificadores de expansión adecuados para la presente materia objeto son materiales que tienen un coeficiente de expansión térmica de área

entre el del esmalte y el del sustrato. Cuando la capa de superficie de contacto puede superar el hueco entre los coeficientes de expansión del esmalte y el sustrato, una unión mejor y más fuerte se proporciona al esmalte de múltiples capas y se mejora la resistencia mecánica del sustrato unido.

- 5 Diversos modificadores de expansión pueden incluirse en la composición de capa de superficie de contacto con el fin de ayudara a garantizar una buena coincidencia de expansión como entre el recubrimiento de esmalte de múltiples capas y el sustrato. Ejemplos de tales modificadores incluyen cuarzo, circonia, espinelas y mezclas de los mismos. Los modificadores de expansión se seleccionan del grupo que consiste en silicatos de zinc, silicatos de magnesio, silicatos de bario, silicatos de estroncio, silicatos de aluminio estroncio o bario, silicatos de aluminio litio, silicatos de circonio, silicatos de magnesio bario, silicatos de titanio bario, cordierita, circonia, circono, alúmina, sílice, titania y mezclas de los anteriores. Modificadores de expansión habituales también pueden incluir SiO_2 , Al_2O_3 , CaZrO_3 , CaSiO_3 , Mg_2SiO_4 , CaTiO_3 , BaZrO_3 , SrZrO_3 , Zr_2SiO_2 , y CaSiO_3 . En un aspecto, los modificadores de expansión comprenden cordierita, beta-eucryptita, circonia, circono y combinaciones de los mismos.
- 10
- 15 La capa de superficie de contacto incluye un pigmento. Estos pigmentos influyen en el tono de color del esmalte tal como se ve a través de un sustrato transparente o semitransparente y tal como se ve a través de las otras capas del esmalte de múltiples capas. La adición de pigmento influye el color visto a través del esmalte que lo hace estéticamente más atractivo. Pigmentos útiles pueden provenir de diversas de las principales clasificaciones de pigmentos inorgánicos complejos, que incluye corindón-hematita, olivino, priderita, pirocloro, rutilo, espinela y espinela, a través de otras categorías tales como baddeleyita, borato, granate, periclusa, fenacita, fosfato, esfena y circono pueden ser adecuados en determinadas aplicaciones. Óxidos de los metales de cobalto, cromo, manganeso, praseodimio, hierro, níquel, y cobre son útiles a menudo. En particular, pigmentos específicos incluyen olivino azul de silicato de cobalto Co_2SiO_4 ; priderita de onagra de titanio bario níquel $2\text{NiO}:\text{3BaO}:\text{17TiO}_2$; rutilo amarillo de titanio antimonio níquel $(\text{Ti},\text{Ni},\text{Nb})\text{O}_2$; rutilo amarillo de titanio niobio níquel $(\text{Ti},\text{Ni},\text{Nb})\text{O}_2$; rutilo amarillo de wolframio níquel $(\text{Ti},\text{Ni},\text{W})\text{O}_2$; color de ante de titanio antimonio cromo $(\text{Ti},\text{Cr},\text{Sb})\text{O}_2$; rutilo de color de ante de titanio niobio cromo $(\text{Ti},\text{Cr},\text{Nb})\text{O}_2$; rutilo de color de ante de titanio wolframio cromo $(\text{Ti},\text{Cr},\text{W})\text{O}_2$; rutilo de color de ante de titanio antimonio manganeso $(\text{Ti},\text{Mn},\text{Sb})\text{O}_2$; rutilo gris de vanadio titanio $(\text{Ti},\text{V},\text{Sb})\text{O}_2$; rutilo marrón de titanio antimonio cromo manganeso $(\text{Ti},\text{Mn},\text{Cr},\text{Sb})\text{O}_2$; rutilo marrón de titanio niobio manganeso $(\text{Ti},\text{Mn},\text{Nb})\text{O}_2$; espinela azul de aluminato de cobalto CoAl_2O_4 ; espinela de aluminio cobalto cromo zinc $(\text{Zn},\text{Co})(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$; espinela de azul-verde de cromato de cobalto CoCr_2O_4 ; espinela verde de titanato de cobalto Co_2TiO_4 ; espinela marrón de cromato hierro $\text{Fe}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$; espinela marrón de titanio hierro Fe_2TiO_4 ; espinela marrón de ferrita níquel NiFe_2O_4 ; espinela marrón de ferrita zinc $(\text{Zn},\text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$; espinela marrón de cromato ferrita níquel $(\text{Zn},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$; espinela negra de cromato de cobre CuCr_2O_4 ; espinela negra de cromato de cobalto hierro $(\text{Co},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$; espinela marrón de manganeso hierro cromo $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$; espinela negra de níquel hierro cromo $(\text{Ni},\text{Fe})(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$; y espinela negra de zinc manganeso cromo $(\text{Zn},\text{Mn})(\text{Cr}_2\text{O}_4)$. Solo en aplicaciones en las que se permite plomo (es decir, distintas de recipientes de comida o bebidas, vajillas, etc.), puede usarse pirocloro amarillo de antimonio plomo $(\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7)$ u otros pigmentos que contienen plomo. Ejemplos comercialmente disponibles de pigmentos adecuados están disponibles por parte de Ferro Glass y Color Corporation, tal como el pigmento 2991 (negro de cromato de cobre), el pigmento 2980 (negro de hierro cromo cobalto), el pigmento 2987 (negro de cromo hierro manganeso níquel), pigmento V7702 (negro), K393 (CuCrMn) , V792 (NiMnCrFe) , 2503 (CdSeS) , 2336 (CoAl) , y 2501 (CdSeS) . En algunas realizaciones, pigmentos libres de Co, Cu, Cr, Ni y similares y que tiene propiedades de reflexión de infrarrojos, también sería adecuado un negro 10201 (manganato bismuto) de esta tipo. Pigmentos inorgánicos de ejemplo adecuados incluyen óxidos de metal mezclado de CuCr , CuCrMn , FeCrCo , TiO_2 , y similares. En términos generales, Pigmentos útiles en el presente documento incluyen óxidos que comprenden (a) cobre y cromo; (b) cobre, cromo, y manganeso, (c) hierro, cromo, y cobalto, y (d) titanio, y cualquier combinación de (a), (b), (c), y (d).
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45

En un aspecto adicional, la capa de superficie de contacto además comprende material que es capaz de controlar interacciones no deseadas entre el sustrato y el esmalte. Por ejemplo, cuando un esmalte se aplica a un sustrato de vidrio, la capa de superficie de contacto comprende material para reducir el intercambio iónico entre el vidrio y el esmalte. El intercambio iónico se produce cuando un alcalino tal como Na^+ en el vidrio intercambia un ion más grande de K^+ o un ion más pequeño de Li^+ en el esmalte y crea esfuerzos de superficie de tensión o compresión en el sustrato de vidrio que exhibe una debilidad estructural en esa región del sustrato. Con la capa de superficie de contacto controlando el intercambio iónico, tales capas de esfuerzo controladas pueden formarse en la superficie de contacto sustrato-esmalte. Resulta un sustrato más duradero y una unión más duradera con el esmalte. En este aspecto, iones alcalinos tales como sodio y potasio pueden incluirse en la capa de superficie de contacto para controlar el intercambio iónico.

50

55

En un aspecto, la capa de superficie de contacto se forma a partir de una tinta impresa digitalmente y calentada a la llama. La tinta, antes de calentar a la llama, tiene una parte de sólidos que comprende en peso, material de frita de vidrio desde aproximadamente el 35 % hasta el aproximadamente 95 %, pigmentos desde aproximadamente el 5 % hasta el aproximadamente 65 %, y modificadores de expansión desde aproximadamente el 2 % hasta el aproximadamente 10 %. Otros componentes opcionales pueden añadirse a la capa de superficie de contacto según se necesite o desee para una aplicación particular que incluye el material de control de intercambio iónico.

60

La capa de superficie de contacto proporciona una interacción ajustable con el sustrato y su composición puede alterarse ventajosamente para propósitos específicos sin degradar las otras características de rendimiento del esmalte

65

de múltiples capas en conjunto.

Capa de carga

5 En una realización, la capa de carga se forma por encima de la capa de superficie de contacto, en la que la capa de superficie de contacto está entre la capa de carga y el sustrato. En un aspecto, la capa de carga se forma a partir de una tinta impresa digitalmente y calentada a la llama que puede calentarse a la llama al mismo tiempo que todas las demás capas. La tinta tiene una parte de sólidos que comprende antes de calentar a la llama frita de vidrio, pigmentos y un componente de carga. La frita de vidrio incluye la misma frita de vidrio de baja fusión de bajo coste general que
10 la usada en la capa de superficie de contacto tal como se comentó anteriormente en el presente documento. En un aspecto, el pigmento usado en la capa de carga comprende los mismos pigmentos tal como se comentaron en el presente documento para la capa de superficie de contacto, aunque en un porcentaje en peso diferente.

15 El componente de carga imparte resistencia añadida y resistencia al desgaste al esmalte de múltiples capas. Ejemplos no limitantes de cargas adecuadas incluyen alúmina (Al_2O_3), agentes de control de ocultación de barras de interconexión tales como polvos de silicio finos (hasta aproximadamente el 3 % en peso), circono, circonia, cordierita ($2\text{MgO} \bullet 2\text{Al}_2\text{O}_3 \bullet 5\text{SiO}_2$), willemita ($2\text{ZnO} \bullet \text{SiO}_2$), beta-eucryptita (LiAlSiO_4), óxidos de metal de transición tales como FeO y dióxido de silicio (SiO_2), y similares. Combinaciones de estos también son según la presente materia objeto. En un aspecto, las cargas se mezclan de manera homogénea para dar el vehículo para realizar una tinta homogénea,
20 pero la tinta también puede imprimirse de manera heterogénea si se desea, por ejemplo para obtener un material compuesto que tiene un gradiente de alguna propiedad.

25 En un aspecto, la parte de sólidos de la capa de carga comprende en peso antes de calentar a la llama, frita desde aproximadamente el 5 % hasta el aproximadamente 80 %, pigmentos desde el 0 % hasta el aproximadamente 50 %, y componente de carga desde aproximadamente el 2 % hasta el aproximadamente 95 %. Otros componentes opcionales pueden añadirse a la capa de carga según se necesite o desee para una aplicación particular.

30 En un aspecto, la capa de carga es una capa distinta y separada de las otras capas del esmalte. Esta configuración se muestra en las figuras 2-4 que muestran la capa 6 de carga. En otro aspecto, el material usado para formar la capa de carga se incorpora al material usado para formar la capa opaca. Esta disposición se muestra en la figura 1, que no muestra capa de carga sino que solo muestra la capa 4 opaca. Se entenderá que la figura 1 representa un esmalte que tiene o bien una capa de carga incorporada en la capa 4 opaca o bien una capa 4 opaca libre de un componente de capa de carga.

35 Capa opaca

La capa opaca se forma por encima de la capa de superficie de contacto. En un aspecto tal como se representa en la figura 1, la capa 4 opaca está en contacto con la capa 3 de superficie de contacto. En otro aspecto tal como se representa en las figuras 2-4, la capa 4 opaca está separada de la capa 3 de superficie de contacto por la capa 6 de
40 carga. En un aspecto, la capa opaca se forma a partir de una tinta impresa digitalmente y calentada a la llama. La tinta tiene una parte de sólidos que comprende frita de vidrio, Una alta carga de pigmento, y modificadores de expansión. La frita de vidrio, el pigmento, y los modificadores de expansión generalmente incluyen los mismos materiales tal como se describe en el presente documento para la superficie de contacto y capas de carga aunque en diferentes porcentajes en peso. En una realización, la frita de vidrio usada en la capa opaca comprende frita de vidrio a base de boro o zinc de bajo coste. Los modificadores de expansión comprenden cordierita, beta-eucryptita, circonia, circono y combinaciones de los mismos.
45

50 En una realización, la parte de sólidos de la capa opaca comprende en peso antes de calentar a la llama, frita de Zn y/o B desde aproximadamente el 5 % hasta el aproximadamente 60 %, pigmentos desde el 40 % hasta el aproximadamente 95 %, y modificadores de expansión desde aproximadamente el 0 % hasta el aproximadamente 15 %. Otros componentes opcionales pueden añadirse a la capa opaca según se necesite o desee para una aplicación particular.

Flujo de plata a través de la capa

55 En un aspecto, el esmalte de vidrio duradero de la presente materia objeto se sitúa en las proximidades de un circuito o pista conductora de plata. En este aspecto, el esmalte de múltiples capas comprende un flujo de plata a través de la capa que tiene un aditivo de control de migración de plata. Este aspecto se muestra en la figuras 3-4, en las que un flujo de plata a través de la capa 7 está por encima de la capa 4 opaca.
60

65 En una realización, el flujo de plata a través de la capa se forma a partir de una tinta impresa digitalmente y calentada a la llama con una parte de sólidos que contiene material que reduce o evita la migración de plata u otros iones metálicos del circuito, a través del esmalte, al volumen del sustrato, o a través de la superficie del sustrato. La parte de sólidos del flujo de plata a través de la capa contiene materiales de control de migración de plata tales como metales de silicio, hierro, o zinc, fritas de vidrio que contienen azufre, y combinaciones de los mismos que se usan para este propósito. Antes de calentar a la llama, metales de silicio, hierro, o zinc pueden contenerse desde aproximadamente

el 0,5 hasta el 20 % en peso en el flujo de plata a través de la capa. Fritas de vidrio que contienen desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 5 % azufre además de otros óxidos tales como sílice, óxido de zinc, óxido de boro, óxido de aluminio pueden contenerse desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 50 % en peso en el flujo de plata a través de la capa.

5 Otros componentes opcionales pueden añadirse al flujo de plata a través de la capa según se necesite o desee para una aplicación particular.

Capa duradera

10 La capa duradera forma la parte expuesta del esmalte de múltiples capas y en combinación con el sustrato, sustancialmente encapsula las otras capas que se han comentado en el presente documento. Es decir, la capa duradera define un recubrimiento por encima de partes expuestas de las otras capas tal como se muestra en las figuras. La capa duradera, por tanto, proporciona resistencia a la abrasión y al desgaste mejorada para el esmalte
15 acabado. En un aspecto, la capa duradera se forma a partir de una tinta impresa digitalmente y calentada a la llama. La tinta tiene una parte de sólidos que comprende antes de calentar a la llama frita de vidrio duradera y uno o más pigmentos. El pigmento generalmente incluye los mismos materiales tal como se describe para las otras capas, aunque en diferentes porcentajes en peso.

20 La frita de vidrio duradera proporciona protección contra corrosión química y protección contra abrasión y desgaste para las capas de esmalte subyacentes. Después de que el esmalte se une a un sustrato, la capa duradera define la superficie expuesta del esmalte de múltiples capas tal como se muestra en las figuras 1-4. En un aspecto, debido al alto coste, fritas duraderas se usan solo en esta capa, el coste del esmalte global permanece relativamente bajo, mientras que se mantiene la durabilidad. En este aspecto, el componente de frita generalmente comprende antes de
25 calentar a la llama frita de vidrio de baja fusión duradera libre de bismuto, libre de cadmio y libre de plomo. Las composiciones de frita de vidrio comprenden fritas de vidrio basadas en óxido de sílice, zinc, titanio y boro.

30 En una realización, la frita de vidrio comprende antes de calentar a la llama: (a) 38-60 % en peso de SiO_2 , (b) 5,1-22,9 % en peso de B_2O_3 , (c) 8,1-18 % en peso de TiO_2 , (d) 0,1-14,9 % en peso de ZnO , (e) 0,1-4,5 % en peso de Li_2O (f) 0,1-18 % en peso de K_2O , y (g) 1-7 % en peso de F^{-1} .

35 En otra realización, la frita de vidrio comprende antes de calentar a la llama: (a) 40-70 % en peso de Bi_2O_3 , (b) 25-40 % en peso de SiO_2 , (c) 0-4 % en peso de TiO_2 (d) 0-5 % en peso de K_2O , (e) 0-4 % en peso de Li_2O , y (f) 0-4 % en peso de F^{-1} .

En otra realización, la frita de vidrio comprende antes de calentar a la llama: (a) 40-70 % en peso de Bi_2O_3 , (b) 25-40 % en peso de SiO_2 , (c) 0-4 % en peso de TiO_2 (d) 0-5 % en peso de K_2O , (e) 0-4 % en peso de Li_2O , (f) 0-4 % en peso de F^{-1} , (g) 0-3 % en peso de B_2O_3 , (h) 0-5 % en peso de Al_2O_3 , y (i) 0-8 % en peso de Na_2O .

40 En otra realización, la frita de vidrio comprende antes de calentar a la llama: (a) 38-60 % en peso de SiO_2 , (b) 5,1-22,9 % en peso de B_2O_3 , (c) 8,1-18 % en peso de TiO_2 , (d) 0,1-14,9 % en peso de ZnO , (e) 0,1-4,5 % en peso de Li_2O , (f) 0,1-18 % en peso de K_2O , y (g) 1-7 % en peso de F^{-1} . Como alternativa, el contenido de TiO_2 puede ser del 10,5-18 % en peso. Como alternativa, el contenido de SiO_2 puede ser del 20,1-22,9 % en peso. Como alternativa, el contenido de ZnO puede ser del 13,1-14,9 % en peso.

45 La parte de sólidos de la capa duradera comprende en peso antes de calentar a la llama, fritas desde aproximadamente el 60 % hasta el aproximadamente 98 %, y pigmentos desde aproximadamente el 2 % hasta el aproximadamente 40 %. Otros componentes opcionales pueden añadirse a la capa duradera según se necesite o desee para una aplicación particular.

Capa de antiadhesión

50 Composiciones de esmalte de vidrio especialmente formuladas pueden aplicarse a secciones planas de vidrio y calentarse a la llama para formar bandas de esmalte de color oscuro opacas al mismo tiempo que se realizan las operaciones doblado o formación sobre la sección de vidrio. Tales composiciones de esmalte de vidrio pueden fundirse y cristalizar parcialmente a la temperatura a la que una sección de vidrio se precalentaría en preparación para la operación de doblado o formación. Se cree que la cristalización parcial del esmalte forma una capa protectora dura densa que evita que el esmalte se pegue a la cabeza de presión o vacío durante operaciones de doblado y transporte del vidrio. A este respecto, la presente materia objeto incluye una capa de antiadhesión para abordar tales cuestiones.

60 En una realización, la capa de antiadhesión se forma sobre la capa duradera. La figura 4 representa una capa 8 de antiadhesión sobre una superficie superior de la capa 5 duradera. En un aspecto, la capa de antiadhesión se forma a partir de una tinta impresa digitalmente y calentada a la llama cuya parte de sólidos comprende antes de calentar a la llama materiales de semilla cristalina, fritas de vidrio y pigmento. El pigmento usado en el presente documento es generalmente del mismo tipo descrito para su uso en las otras capas del esmalte de múltiples capas. En un aspecto, la frita de vidrio usada en el presente documento es generalmente del mismo tipo tal como se describe para la capa
65

duradera de modo que la capa de antiadhesión también es duradera. En otro aspecto, la frita de vidrio comprende frita de vidrio de borosilicato de bismuto.

5 En un aspecto, el material de semilla cristalina incluye, sin limitación, silicatos, titanatos, aluminatos, circonatos, boratos, arcillas, feldespatos o similares, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de silicatos adecuados incluyen silicatos de bismuto, silicatos de zinc tales como Zn_2SiO_4 , silicatos de aluminio tales como Al_2SiO_5 , silicatos de calcio, y similares. Ejemplos de titanatos adecuados incluyen titanatos de zinc, tal como $ZnTiO_3$, $2ZnO \cdot 3TiO_2$, y similares. Ejemplos de aluminatos adecuados incluyen Al_2O_3 , $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, y similares. Ejemplos de circonatos adecuados son circonatos de silicio, y similares. Ejemplos de boratos adecuados incluyen boratos de zinc tales como $ZnO \cdot B_2O_3$, $3ZnO \cdot B_2O_3$, $5ZnO \cdot 2B_2O_3$, y similares. Los materiales cristalinos pueden incluir combinaciones de estos materiales de semilla.

15 La patente U.S. n.º 5,153,150 expedida a Ruderer y la patente U.S. n.º 5,714,420 expedida a Sakoske, proporcionan información adicional sobre materiales cristalinos. Los materiales cristalinos usados según la presente materia objeto incluyen silicatos de zinc tales como Zn_2SiO_4 , borosilicatos de zinc y $ZnO \cdot B_2O_3$. Ejemplos específicos de materiales de semilla usados en el presente documento incluyen números producto 2077 (material de semilla de silicato de bismuto) y 2099 (material de semilla de silicato de zinc) fabricados por Ferro Glass y Color Corporation de Washington, Pa.

20 En una realización, la parte de sólidos de la capa de antiadhesión comprende en peso antes de calentar a la llama, material de semilla cristalina desde aproximadamente el 5 % hasta el 100 %, frita de vidrio desde el 0 % hasta el aproximadamente 70 %, y pigmento desde el 0 % hasta el aproximadamente 60 %. Otros componentes opcionales pueden añadirse a la capa de antiadhesión según se necesite o desee para una aplicación particular.

25 Vehículo

En una realización, las composiciones se imprimen digitalmente y se calientan a la llama para formar las capas individuales del esmalte de múltiples capas según la presente materia objeto. En este aspecto, las composiciones comprenden antes de calentar a la llama un vehículo o portador adecuado que facilita la aplicación de las composiciones a una sección de vidrio u otro sustrato adecuado. Dependiendo de la aplicación particular, una composición para formar una capa individual de un esmalte según la presente materia objeto puede aplicarse como una suspensión, una pasta, tinta inyectada, tinta imprimible, como un aglomerado termoplástico o similares. En un aspecto, las composiciones se aplican mediante técnicas de impresión digital.

35 Las técnicas de impresión digital proporcionan control preciso de anchura y grosor de capa, y permiten la aplicación de estampado sobre un sustrato. La Impresión digital también puede proporcionar áreas dentro del esmalte resultante que tienen grados variantes de opacidad, mientras que al mismo tiempo mantienen uniforme el grosor de esmalte. Esto puede lograrse variando la cantidad de componente de pigmento dentro de una capa durante la operación de impresión. Esto puede proporcionar partes de una capa que tiene más o menos pigmento que otras partes. Como alternativa, esto puede lograrse simplemente usando diferentes composiciones para formar una única capa, conteniendo las composiciones cantidades variantes de pigmento. Por ejemplo, una composición de tinta puede usarse como una parte de una capa mientras que una segunda composición de tinta, que tiene más o menos pigmento, se usa como otra parte de la capa.

45 En otro aspecto, una o más capas pueden omitirse, o alternativamente amplificarse, de una parte del esmalte a otra, o del esmalte en conjunto. Esto puede hacerse para aumentar o disminuir determinadas características de rendimiento del esmalte de múltiples capas según se desee.

50 En una realización, composiciones de tinta individuales se usan para formar cada capa del esmalte. Estas composiciones de tinta en capas pueden realizarse a partir de tintas que comprenden componentes individuales medidos y mezclados en un sistema de reparto o colector de manera que composiciones de tinta individuales para capas sucesivas pueden crearse. La parte de sólidos de cada capa se dispersa en un vehículo o portador adecuado. El vehículo comprende un portador y/o disolvente, y un aglutinante de resina si es necesario. Ejemplos de disolventes adecuados potenciales incluyen terpenos tales como alfa- o beta-terpineol o mezclas de los mismos con otros disolventes tales como queroseno, ftalato de dibutilo, butil carbitol, acetato de butil carbitol, hexilenglicol y alcoholes de alto punto de ebullición y ésteres de alcohol. Diversas combinaciones de estos y otros disolventes pueden formularse para obtener los requisitos de volatilidad y viscosidad deseados la impresión digital.

60 Cualquier aglutinante esencialmente inerte puede usarse en la práctica de la presente materia objeto, que incluye diversos líquidos orgánicos, con o sin espesantes y/o agentes de estabilización y/u otros aditivos comunes. Ejemplos de aglutinantes de resina adecuados potenciales incluyen celulosa de etilo, celulosa de etilo de hidroxietilo, colofonia de madera, mezclas de celulosa de etilo y resinas fenólicas, polimetacrilatos de alcoholes menores y monobutyleter de monoacetato de etilenglicol.

65 Se apreciará que el vehículo también puede, o alternativamente comprende agua y un aglutinante compatible con agua. Puede utilizarse uno cualquiera de un número de aglutinantes compatibles con agua comercialmente

disponibles.

Opcionalmente, el vehículo o portador también puede comprender un tixotropo y un agente humectante con el fin de facilitar la aplicación de las composiciones de esmalte al sustrato. Ejemplos de agentes tixotrópicos adecuados
5 potenciales incluyen tixotropos basados en compuestos orgánicos tales como, por ejemplo, aceite de ricino hidrogenado y derivados del mismo y celulosa de etilo. Ejemplos de agentes humectantes adecuados potenciales incluyen ésteres de ácidos grasos, por ejemplo, N-sebo-1, 3-dioleato de diaminopropano, N-diacetato de trimetilenodiamina de sebo, N-trimetilenodiamina de coco, beta diaminas, N-oleilo trimetilenodiamina, N-trimetilenodiamina de sebo, y/o N-dioleato de trimetilenodiamina de sebo.

10 En una realización de la presente materia objeto, el vehículo contiene antes de calentar a la llama, desde aproximadamente el 0,1 % hasta el aproximadamente 20 % en peso de aglutinante de resina y aproximadamente 80 % hasta el aproximadamente 99,9 % en peso de disolvente o mezcla de disolventes. El aglutinante puede incluir un material tixotrópico, a una concentración de menos de aproximadamente el 0,25 % en peso. La viscosidad de las tintas que pueden imprimirse digitalmente se ajustan cambiando la razón de disolvente con respecto a aglutinante, y
15 ajustando la razón de la parte de vehículo de la tinta con respecto a la parte de sólidos según sea necesario para una capa particular. En un aspecto, la viscosidad de cada composición de tinta para impresión digital es desde 1 hasta 2.000 centipoises a 20 °C.

20 Otras capas y componentes opcionales

El esmalte de múltiples capas de la presente materia objeto no está limitado a las capas mencionadas anteriormente en el presente documento, sino que pueden incluir otras capas opcionales para mejorar la funcionalidad del esmalte. Otras capas opcionales para el esmalte de múltiples capas pueden incluir capas reflectantes de calor, capas de control
25 de emisividad, capas reflectantes de infrarrojos, capas de corrección de color y similares.

Además de los componentes descritos en el presente documento para cada capa, otros componentes opcionales pueden incluirse en las composiciones. Tales componentes adicionales pueden incluir metal o polvo de metal (independientemente de cualquier óxido), carburos, nitruros, tensioactivos, modificadores reológicos, adyuvantes de
30 flujo, promotores de adhesión, o estabilizantes de UV y luz.

Métodos

La presente materia objeto se refiere a métodos de formar el esmalte de múltiples capas que se ha descrito previamente en el presente documento. El método comprende depositar una capa de superficie de contacto a la superficie de un sustrato; formar una capa opaca por encima de la capa de superficie de contacto, disponer en capas una capa duradera por encima de la capa opaca, y calentar a la llama las capas para formar de ese modo el esmalte y se describe en el artículo 1 anteriormente. El método produce un esmalte con una superficie expuesta, en la que la capa duradera forma la superficie expuesta del esmalte.

40 La capa de superficie de contacto se forma a partir de un material de superficie de contacto, el contenido de la cual se ha comentado anteriormente en el presente documento al describir la capa de superficie de contacto. Tal contenido se incorpora en el presente documento para el material de superficie de contacto. En general, el material de superficie de contacto comprende antes de calentar a la llama, frita de vidrio desde aproximadamente el 35 % en peso hasta
45 aproximadamente el 95 % en peso, pigmento desde aproximadamente el 5 % en peso hasta aproximadamente el 65 % en peso, y un modificador de expansión desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 10 % en peso. En una realización, la frita de vidrio comprende una frita de borosilicato de zinc libre de plomo con un intervalo aproximado de componentes antes de calentar a la llama:

- 50 (a) 0 - 75 % en peso de Bi_2O_3 ,
- (b) 5 - 60 % en peso de SiO_2 ,
- (c) 0 - 25 % en peso de B_2O_3 ,
- (d) 0 - 3,9 % en peso de Al_2O_3 ,
- (e) 0 - 8 % en peso de TiO_2 ,
- 55 (f) 0 - 35 % en peso de ZnO ,
- (g) 0 - 4 % en peso de ZrO_2 ,
- (h) 0 - 7 % en peso de F^{-1} ,
- (i) 0,1 - 13 % en peso de Na_2O ,
- (j) 0 - 18 % en peso de K_2O ,
- 60 (k) 0 - 4 % en peso de Li_2O , y
- (l) otros óxidos modificadores opcionales.

El pigmento se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclado de CuCr, CuCrMn, FeCrCo, TiO_2 , y combinaciones de los mismos. El modificador de expansión se selecciona del grupo que consiste en cordierita, beta-eucryptita, circonia, circonio, y combinaciones de los mismos.

En un aspecto, el material de superficie de contacto se imprime digitalmente sobre la superficie del sustrato. En este método el material de superficie de contacto además incluye un vehículo que comprende un disolvente y/o portador, y un aglutinante si es necesario. Después de imprimir digitalmente el material de superficie de contacto sobre la superficie del sustrato, el disolvente se retira del material de superficie de contacto, o sustancialmente de así, con el fin de formar la capa de superficie de contacto. Una etapa de secada puede ser necesaria para retirar sustancialmente el disolvente, o alternativamente el disolvente puede de manera que no sea necesario tener una etapa de secado independiente.

La capa opaca se forma a partir de un material opaco, el contenido de la cual se ha comentado anteriormente en el presente documento al describir la capa opaca. Tal contenido se incorpora en el presente documento para el material opaco. El material opaco comprende antes de calentar a la llama, frita de vidrio desde aproximadamente el 5 % en peso hasta aproximadamente el 60 % en peso, pigmento desde aproximadamente el 40 % en peso hasta aproximadamente el 95 % en peso, y un modificador de expansión desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 15 % en peso. En una realización, la frita de vidrio en el material opaco se selecciona del grupo que consiste en frita de vidrio a base de boro, frita de vidrio a base de zinc y combinaciones de las mismas; el pigmento en el material opaco se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclado de CuCr, CuCrMn, FeCrCo, TiO₂, y combinaciones de los mismos; y el modificador de expansión en el material opaco se selecciona del grupo que consiste en cordierita, beta-eucryptita, circonia, circono, y combinaciones de los mismos.

En una realización, el material opaco se imprime digitalmente, y en este método el material opaco además comprende un disolvente y un aglutinante. Después de imprimir digitalmente el material opaco por encima de la capa de superficie de contacto, el material opaco se seca para retirar sustancialmente el disolvente y para formar la capa opaca por encima de la capa de superficie de contacto.

La capa duradera se forma a partir de un material duradero, el contenido de la cual se ha comentado anteriormente en el presente documento al describir la capa duradera. Tal contenido se incorpora en el presente documento para el material duradero. El material duradero comprende frita de vidrio desde aproximadamente el 60 % en peso hasta aproximadamente el 98 % en peso, y pigmento desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 40 % en peso.

En una realización, la frita de vidrio en el material duradero se selecciona del grupo que consiste en la composición 1, la composición 2, la composición 3, la composición 4, y combinaciones de las mismas. La composición 1 comprende antes de calentar a la llama:

- (a) 38 - 60 % en peso de SiO₂,
- (b) 5,1 - 22,9 % en peso de B₂O₃,
- (c) 8,1 - 18 % en peso de TiO₂,
- (d) 0,1 - 14,9 % en peso de ZnO,
- (e) 0,1 - 4,5 % en peso de Li₂O
- (f) 0,1 - 18 % en peso de K₂O, y
- (g) 1 - 7 % en peso de F⁻¹.

La composición 2 comprende antes de calentar a la llama:

- (a) 40 - 70 % en peso de Bi₂O₃,
- (b) 25 - 40 % en peso de SiO₂,
- (c) 0 - 4 % en peso de TiO₂,
- (d) 0 - 5 % en peso de K₂O,
- (e) 0 - 4 % en peso de Li₂O, y
- (f) 0 - 4 % en peso de F⁻¹.

La composición 3 comprende antes de calentar a la llama:

- (a) 40 - 70 % en peso de Bi₂O₃,
- (b) 25 - 40 % en peso de SiO₂,
- (c) 0 - 4 % en peso de TiO₂,
- (d) 0 - 5 % en peso de K₂O,
- (e) 0 - 4 % en peso de Li₂O,
- (f) 0 - 4 % en peso de F⁻¹,
- (g) 0 - 3 % en peso de B₂O₃,
- (h) 0 - 5 % en peso de Al₂O₃, y
- (i) 0 - 8 % en peso de Na₂O.

La composición 4 comprende antes de calentar a la llama:

- (a) 20,1 - 22,9 % en peso de SiO₂,

- (b) 5,1 - 22,9 % en peso de B₂O₃,
- (c) 10,5 - 18 % en peso de TiO₂,
- (d) 13,1 - 14,9 % en peso de ZnO,
- (e) 0,1 - 4,5 % en peso de Li₂O,
- (f) 0,1 - 18 % en peso de K₂O, y
- (g) 1 - 7 % en peso de F⁻¹.

5

En un aspecto, el pigmento en el material duradero se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclado de CuCr, CuCrMn, FeCrCo, TiO₂, y combinaciones de los mismos.

10

En una realización, el material duradero se imprime digitalmente por encima de la capa opaca. En este método de impresión digital, el material duradero además comprende un disolvente y/o portador y un aglutinante si es necesario. Después de imprimir digitalmente el material duradero por encima de la capa opaca, el material duradero se seca para retirar sustancialmente el disolvente y para formar la capa duradera por encima de la capa opaca. En un aspecto, la capa duradera se forma por encima de la capa opaca de modo que la capa duradera forma la superficie expuesta del esmalte de múltiples capas.

15

El método además incluye generar una capa de carga por encima de la capa de superficie de contacto. En un aspecto, la capa de carga está entre la capa de superficie de contacto y la capa opaca. En otro aspecto, la capa de carga es parte de la capa opaca. La capa de carga se forma a partir de un material de carga, el contenido de la cual se ha comentado anteriormente en el presente documento al describir la capa de carga. Tal contenido se incorpora en el presente documento para el material de carga. En general, el material de carga comprende antes de calentar a la llama, frita de vidrio desde aproximadamente el 5 % en peso hasta aproximadamente el 80 % en peso, un componente de carga desde aproximadamente el 20 % en peso hasta aproximadamente el 95 % en peso, y pigmento desde el 0 % en peso hasta aproximadamente el 50 % en peso. En un aspecto, la frita de vidrio en el material de carga comprende frita de vidrio de borosilicato de zinc; el componente de carga en el material de carga se selecciona del grupo que consiste en alúmina, polvo de silicio, circonio, circonia, cordierita, willemita, beta-eucryptita, óxidos de metales de transición, dióxido de silicio, y combinaciones de los mismos; y el pigmento en el material de carga se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclado de CuCr, CuCrMn, FeCrCo, TiO₂, y combinaciones de los mismos.

20

25

30

En un aspecto, el material de carga se imprime digitalmente. En este método de impresión digital, el material de carga además comprende un disolvente y/o portador y un aglutinante si es necesario. Después de imprimir digitalmente el material de carga, el material de carga se seca para retirar sustancialmente el disolvente y para formar la capa de carga.

35

El método además incluye producir un flujo de plata a través de la capa por encima de la capa opaca. El flujo de plata a través de la capa se forma a partir de un flujo de plata a través de material, el contenido de la cual se ha comentado anteriormente en el presente documento al describir el flujo de plata a través de la capa. Tal contenido se incorpora en el presente documento para el flujo de plata a través de material. En general, el flujo de plata a través de material comprende un aditivo de control de migración de plata seleccionado del grupo que consiste en metal de silicio, metal de hierro, metal de zinc, frita de vidrio que contiene azufre, y combinaciones de los mismos.

40

En un aspecto, el flujo de plata a través de material se imprime digitalmente por encima de la capa opaca. En este método de impresión digital, el flujo de plata a través de material además comprende un disolvente y/o portador y un aglutinante si es necesario. Después de imprimir digitalmente el flujo de plata a través de material, el flujo de plata a través de material se seca para retirar sustancialmente el disolvente y para formar el flujo de plata a través de la capa.

45

El método además incluye producir una capa de antiadhesión por encima de la capa duradera. La capa de antiadhesión se forma a partir de un material de antiadhesión, el contenido de la cual se ha comentado anteriormente en el presente documento al describir la capa de antiadhesión. Tal contenido se incorpora en el presente documento para el material de antiadhesión. En general, el material de antiadhesión comprende un material de semilla cristalina desde aproximadamente el 5 % en peso hasta el 100 % en peso, frita de vidrio desde el 0 % en peso hasta aproximadamente el 70 % en peso, y pigmento desde el 0 % en peso hasta aproximadamente el 60 % en peso. En un aspecto, el material de semilla cristalina se selecciona del grupo que consiste en silicatos, titanatos, aluminatos, circonatos, boratos, arcillas, feldespatos, y combinaciones de los mismos; la frita de vidrio en el material de antiadhesión comprende frita de vidrio de borosilicato de bismuto; y el pigmento en el material de antiadhesión se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclado de CuCr, CuCrMn, FeCrCo, TiO₂, y combinaciones de los mismos. En un aspecto, la frita de vidrio puede comprender fritas de vidrio según la composición 1-5 tal como se describe para la capa duradera.

50

55

En un aspecto, el material de antiadhesión se imprime digitalmente por encima de la capa opaca. En este método de impresión digital el material de antiadhesión además comprende un disolvente y/o portador y un aglutinante si es necesario para la resistencia en verde. Después de imprimir digitalmente el material de antiadhesión, el material de antiadhesión se seca para retirar sustancialmente el disolvente y para formar la capa de antiadhesión.

60

La operación de calentar a la llama del método dado a conocer incluye calentar las capas para quemar el aglutinante y cualquier disolvente restante, fundir y hacer fluir la frita de vidrio, y un enfriamiento posterior de la frita de vidrio para

65

fundir el vidrio para formar el esmalte de múltiples capas. La operación de calentar a la llama puede realizarse de manera separada para cada capa, por ejemplo, antes de que la siguiente capa se deposite o antes de que se depositen todas las capas. Como alternativa, la operación de calentar a la llama puede realizarse en una etapa para todas las capas, por ejemplo, después de que se han depositado todas las capas.

5 Aunque se usa impresión digital en una realización para depositar los diversos materiales de tinta, también se contempla que pueden usarse otras diversas técnicas para deposita el material y formar las capas individuales del esmalte de múltiples capas.

10 Cuando cada capa se aplica por impresión digital, los ingredientes sólidos mencionados anteriormente para cada capa se combinan con un vehículo o portador orgánico para formar una tinta. En un aspecto, la tinta para cada capa en general, contiene antes de calentar a la llama aproximadamente el 20-60 % en peso de parte de sólidos, y aproximadamente el 40-80 % en peso de una parte de vehículo. La viscosidad de las tintas se ajusta para la capa particular que va a formarse y los sólidos que van a incluirse, de modo que la tinta para cada capa puede imprimirse digitalmente de una manera deseada y el grosor sobre el sustrato deseado.

15 El vehículo orgánico para las pastas comprende un aglutinante y un disolvente, que se seleccionan basándose en la capacidad para mantener una tinta estable, viscosidad, y características de quemado. El vehículo tiene en suspensión la parte de sólidos durante la impresión y entonces se quema completamente, o sustancialmente así, tras calentar a la llama. En particular, aglutinantes que incluyen celulosa de metilo, celulosa de etilo, y celulosa de hidroxipropilo, y combinaciones de los mismos, se pueden usar. Disolventes adecuados incluyen propilenglicol, dietilenglicol butileter; monoisobutirato de 2,2,4-trimetilo pentanediol (Texanol™); alfa-terpineol; beta-terpineol; gamma terpineol; alcohol de tridecilo; dietilenglicol etileter (Carbitol™), dietilenglicol butileter (Butyl Carbitol™); aceites de pino, aceites vegetales, aceites minerales, fracciones de petróleo de bajo peso molecular, alcoholes de tridecilo, y resinas sintéticas o naturales aglutinantes de los mismos. Surfactantes y/o otros modificadores de formación de película también pueden incluirse. El disolvente y aglutinante pueden estar presentes en una razón de peso de aproximadamente 50:1 hasta aproximadamente de 20:1. En un aspecto, el vehículo comprende una combinación de agua y poliésteres de ácido fosfórico en una razón de peso de aproximadamente 1 a 3.

20 25 30 La viscosidad de la tinta material para cada capa que va a imprimirse digitalmente oscila desde 10 hasta 20.000 centipoises a 20 °C., tal como se determinó en un viscosímetro Brookfield, #29 huso a 10 rpm, son apropiados.

Sustratos recubiertos con esmalte

35 Los esmaltes de múltiples capas de la presente materia objeto pueden unirse a cualquier número de diversos sustratos. Tal como se ha tratado anteriormente, Los sustratos que van a recubrirse con el esmalte no se limitan particularmente y pueden incluir sustratos de cerámica/vidrio, sustratos de metal, y sustratos de silicio (tal como para células solares) como ejemplos no limitantes. Con respecto a sustratos de vidrio, el vidrio puede ser vidrio de automoción, vidrio de arquitectura, y vidrio de visualización como ejemplos no limitantes.

40 45 Como se ha descrito anteriormente, la presente materia objeto resuelve muchos problemas asociados con estrategias, sistemas y/o dispositivos. Sin embargo, se apreciará que los expertos en la técnica pueden realizar diversos cambios en los detalles, materiales y disposiciones de componentes, que se han descrito e ilustrado en el presente documento con el fin de explicar la naturaleza de la presente materia objeto, puede realizarse por los expertos en la técnica sin apartarse del principio y el alcance de la materia objeto reivindicada, tal como se expresa en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método para formar un esmalte de múltiples capas, que comprende:

5 formar una capa de superficie de contacto sobre una superficie de un sustrato, formándose la capa de superficie de contacto depositando y calentando a la llama un material de superficie de contacto que comprende una parte de sólidos y un vehículo, incluyendo la parte de sólido frita de vidrio, pigmento y un modificador de expansión seleccionado del grupo que consiste en silicatos de zinc, silicatos de magnesio, silicatos de bario, silicatos de estroncio, silicatos de aluminio estroncio o bario, silicatos de aluminio litio, silicatos de circonio, silicatos de magnesio bario, silicatos de titanio bario, cordierita, circonia, circono, alúmina, sílice, titanía y mezclas de los mismos, formar una capa opaca por encima de la capa de superficie de contacto, formándose la capa opaca depositando y calentando a la llama un material opaco que comprende una parte de sólidos y un vehículo, incluyendo la parte de sólido frita de vidrio desde aproximadamente el 5 % en peso hasta aproximadamente el 60 % en peso, pigmento desde aproximadamente el 40 % en peso hasta aproximadamente el 95 % en peso, y un modificador de expansión desde aproximadamente el 0 % en peso hasta aproximadamente el 15 % en peso, y formar una capa duradera por encima de la capa opaca, formándose la capa duradera depositando y calentando a la llama un material duradero que comprende una parte de sólidos y un vehículo, incluyendo la parte de sólido frita de vidrio desde aproximadamente el 60 % en peso hasta aproximadamente el 98 % en peso, y pigmento desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 40 % en peso, en donde la capa duradera define una superficie expuesta del esmalte de múltiples capas.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:

25 el vehículo de cada uno del material de superficie de contacto, el material opaco y el material duradero comprende un disolvente y un aglutinante; y depositar comprende imprimir digitalmente cada uno del material de superficie de contacto, el material opaco y el material duradero y secar para retirar el disolvente del mismo.

30 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el calentamiento a la llama de cada uno del material de superficie de contacto, el material opaco y el material duradero se realiza de manera simultánea o separada.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que: la frita de vidrio del material de superficie de contacto comprende frita de vidrio de borosilicato de zinc, el pigmento del material de superficie de contacto se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclado de CuCr, CuCrMn, FeCrCo, TiO₂ y combinaciones de los mismos, y el modificador de expansión del material de superficie de contacto se selecciona del grupo que consiste en cordierita, beta-eucryptita, circonia, circono y combinaciones de los mismos, el material de superficie de contacto que comprende antes de calentar a la llama:

40 la frita de vidrio desde aproximadamente el 35 % en peso hasta aproximadamente el 95 % en peso, el pigmento desde aproximadamente el 5 % en peso hasta aproximadamente el 65 % en peso, y el modificador de expansión desde aproximadamente el 2 % en peso hasta aproximadamente el 10 % en peso.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el material de superficie de contacto además incluye material de control de intercambio iónico que incluye al menos uno de iones de sodio o iones de potasio.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que: la frita de vidrio del material opaco se selecciona del grupo que consiste en frita de vidrio a base de boro, frita de vidrio a base de zinc y combinaciones de las mismas, el pigmento del material opaco se selecciona del grupo que consiste en (a) óxidos de metal mezclado de cobre y cromo; (b) óxidos de metal mezclado de cobre, cromo y manganeso, (c) óxidos de metal mezclado de hierro, cromo y cobalto, y (d) óxido de titanio, y cualquier combinación de (a), (b), (c) y (d), y el modificador de expansión del material opaco se selecciona del grupo que consiste en cordierita, beta-eucryptita, circonia, circono y combinaciones de los mismos.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el pigmento del material duradero se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclado de CuCr, CuCrMn, FeCrCo, TiO₂, y combinaciones de los mismos, y la frita de vidrio en el material duradero se selecciona del grupo que consiste en composición 1, composición 2, composición 3, composición 4 y combinaciones de las mismas, en donde:

la composición 1 comprende:

- 60 (a) 38 - 60 % en peso de SiO₂,
- (b) 5,1 - 22,9 % en peso de B₂O₃,
- (c) 8,1 - 18 % en peso de TiO₂,
- (d) 0,1 - 14,9 % en peso de ZnO,
- (e) 0,1 - 4,5 % en peso de Li₂O
- 65 (f) 0,1 - 18 % en peso de K₂O, y
- (g) 1 - 7 % en peso de F⁻¹;

la composición 2 comprende:

- 5 (a) 40 - 70 % en peso de Bi_2O_3 ,
 (b) 25 - 40 % en peso de SiO_2 ,
 (c) 0 - 4 % en peso de TiO_2 ,
 (d) 0 - 5 % en peso de K_2O ,
 (e) 0 - 4 % en peso de Li_2O , y
 10 (f) 0 - 4 % en peso de F^{-1} ;

la composición 3 comprende:

- 15 (a) 40 - 70 % en peso de Bi_2O_3 ,
 (b) 25 - 40 % en peso de SiO_2 ,
 (c) 0 - 4 % en peso de TiO_2 ,
 (d) 0 - 5 % en peso de K_2O ,
 (e) 0 - 4 % en peso de Li_2O ,
 (f) 0 - 4 % en peso de F^{-1} ,
 20 (g) 0 - 3 % en peso de B_2O_3 ,
 (h) 0 - 5 % en peso de Al_2O_3 , y
 (i) 0 - 8 % en peso de Na_2O ;

la composición 4 comprende:

- 25 (a) 20,1 - 22,9 % en peso de SiO_2 ,
 (b) 5,1 - 22,9 % en peso de B_2O_3 ,
 (c) 10,5 - 18 % en peso de TiO_2 ,
 (d) 13,1 - 14,9 % en peso de ZnO ,
 (e) 0,1 - 4,5 % en peso de Li_2O ,
 30 (f) 0,1 - 18 % en peso de K_2O , y
 (g) 1 - 7 % en peso de F^{-1} .

8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye además depositar y calentar a la llama un material de carga que comprende una parte de sólidos que incluye:
 35 frita de vidrio desde aproximadamente el 5 % en peso hasta aproximadamente el 80 % en peso, pigmento desde el 0 % en peso hasta aproximadamente el 50 % en peso, y un componente de carga desde aproximadamente el 20 % en peso hasta aproximadamente el 95 % en peso y seleccionado del grupo que consiste en alúmina, polvo de silicio, circonio, circonia, cordierita, willemita, beta-eucryptita y óxidos de metal de transición, dióxido de silicio, y combinaciones de los mismos, en donde a) el material de carga además incluye una parte de vehículo que comprende un disolvente
 40 y un aglutinante y se deposita y calienta a la llama para formar una capa de carga entre la capa de superficie de contacto y la capa opaca, o b) el material de carga se deposita y calienta a la llama como parte de la capa opaca.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que: la frita de vidrio en el material de carga comprende frita de vidrio de borosilicato de zinc, el pigmento en el material de carga se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclados de (a) cobre y cromo; (b) cobre, cromo y manganeso, (c) hierro, cromo, y cobalto, y (d) dióxido de titanio y cualquier combinación de (a), (b), (c), y (d), y combinaciones de los mismos.
 45

10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye además formar un flujo de plata a través de la capa entre la capa opaca y la capa duradera, formándose el flujo de plata a través de la capa depositando y calentando a la llama un flujo de plata a través de material que comprende una parte de sólidos y un vehículo, incluyendo la parte de sólidos una frita de vidrio y un aditivo de control de migración de plata seleccionados del grupo que consiste en fritas de vidrio que contienen azufre, metal de silicio, metal de hierro, metal de zinc, y combinaciones de los mismos.
 50

11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye además formar una capa de antiadhesión sobre la capa duradera, formándose la capa de antiadhesión depositando y calentando a la llama un material de antiadhesión que comprende una parte de sólidos y un vehículo, incluyendo la parte de sólidos un material de semilla cristalina desde aproximadamente el 5 % en peso hasta el 100 % en peso, frita de vidrio desde el 0 % en peso hasta aproximadamente el 70 % en peso y pigmento desde el 0 % en peso hasta aproximadamente el 60 % en peso.
 55

12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que: la frita de vidrio en el material de antiadhesión comprende frita de vidrio de borosilicato de bismuto, el pigmento en el material de antiadhesión se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclados de CuCr , CuCrMn , FeCrCo , TiO_2 , y combinaciones de los mismos, y el material de semilla cristalina se selecciona del grupo que consiste en silicatos, titanatos, aluminatos, circonatos, boratos, arcillas, feldespatos, y combinaciones de los mismos.
 60

13. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en vidrio,
 65

cerámica, metal o silicio.

5 14. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el sustrato es vidrio de automoción y el método además incluye calentar y doblar el vidrio de automoción después de que se forme el esmalte de múltiples capas sobre el mismo.

10 15. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el pigmento del material duradero se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metal mezclados de CuCr, CuCrMn, FeCrCo, TiO₂, y combinaciones de los mismos, y la frita de vidrio en el material duradero es la composición 4, en donde:
la composición 4 comprende:

- (h) 20,1 - 22,9 % en peso de SiO₂,
- (i) 5,1 - 22,9 % en peso de B₂O₃,
- (j) 10,5 - 18 % en peso de TiO₂,
- 15 (k) 13,1 - 14,9 % en peso de ZnO,
- (l) 0,1 - 4,5 % en peso de Li₂O,
- (m) 0,1 - 18 % en peso de K₂O, y
- (n) 1 - 7 % en peso de F⁻¹.

20

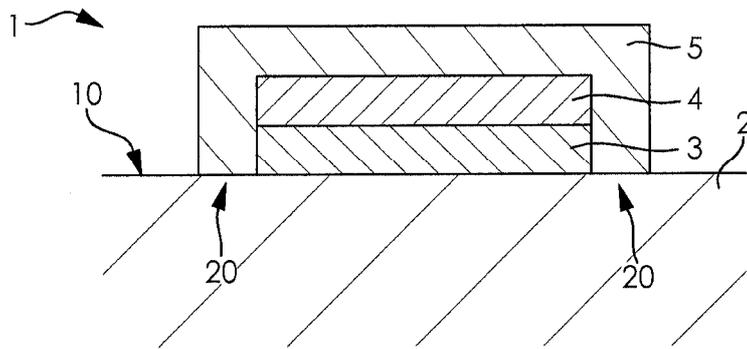


FIG. 1

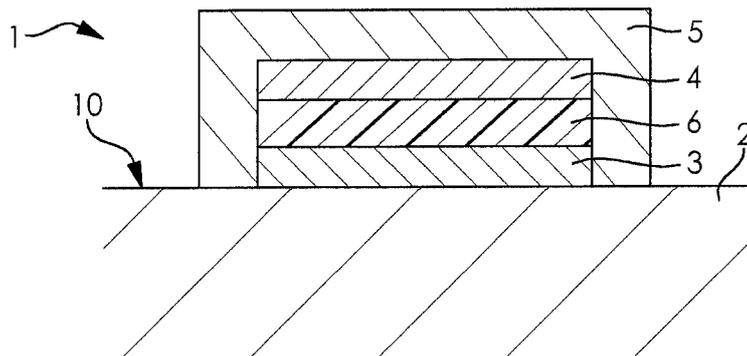


FIG. 2

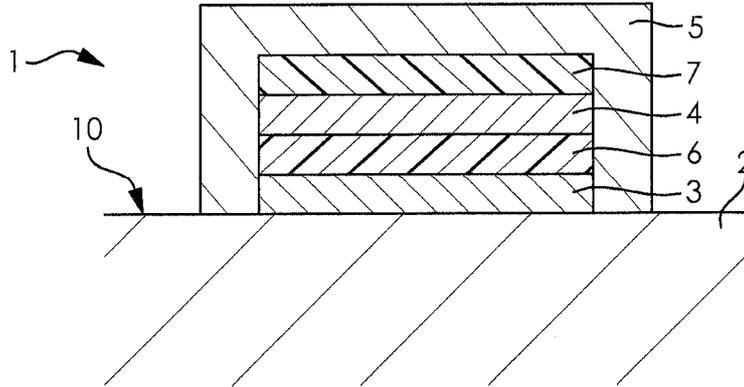


FIG. 3

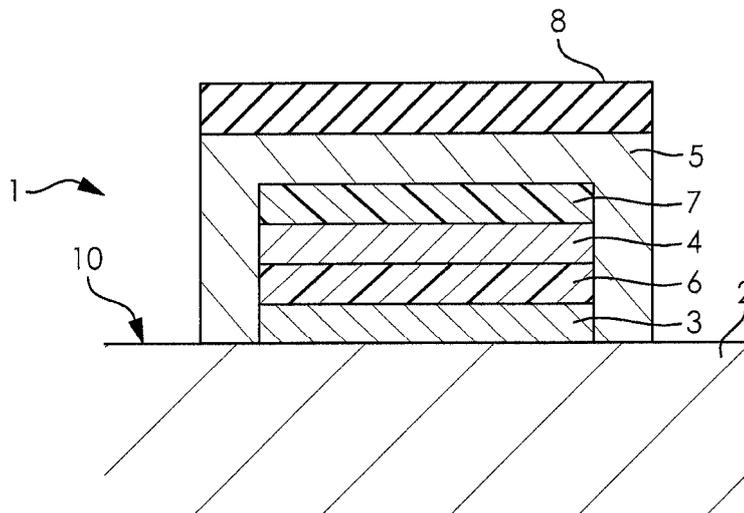


FIG. 4