

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 269**

51 Int. Cl.:
C09D 11/00 (2006.01)
B41J 11/00 (2006.01)
B41M 1/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06780507 .7**
96 Fecha de presentación: **28.09.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1928963**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2008**

54 Título: **Tintas con un efecto comparable al del grabado para imprimir sobre superficies cerámicas**

30 Prioridad:
28.09.2005 US 721100 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.07.2012

73 Titular/es:
**DIP TECH. LTD.
17 ATIR YEDA INDUSTRIAL PARK
44643 KFAR SABA, IL y
YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY
OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM**

72 Inventor/es:
**ERON, Gera;
FEINSCHMIDT, Avi;
MAGDASSI, Shlomo;
VINETSKY, Yelena y
LIRAZ, Eliane**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 384 269 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

Tintas con un efecto comparable al del grabado para imprimir sobre superficies cerámicas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a tintas en chorro de tinta para imprimir sobre superficies de cerámica, en particular vidrio.

Fundamento de la invención

10 En general, el efecto tipo grabado hace referencia a un efecto óptico resultado de la estructura superficial no lisa y de la morfología. El tipo original de grabado hace referencia a un método de impresión en huecograbado en el cual la imagen se incide o entalla en la superficie de una placa metálica usando un ácido. El ácido causa o provoca el grabado de piezas predeterminadas de la superficie del sustrato, lo que da lugar a una superficie con varias alturas, con un aspecto óptico único. Se puede lograr un efecto similar al grabar el vidrio con las sustancias químicas apropiadas o mediante el engrosamiento de la superficie de vidrio, por ejemplo mediante chorreado con arena.

15 Se dispone de productos comerciales para la impresión serigráfica con el objetivo de lograr un efecto tipo grabado en las superficies de vidrio y este efecto se consigue al crear una rugosidad en la superficie que se obtiene por la presencia de partículas con un tamaño medio de partícula superior al de varias micras. Dichos productos son además altamente viscosos ya que tienen una concentración elevada de partículas. Estas dos características son adecuadas para la impresión serigráfica convencional pero no lo son para la impresión por chorro de tinta.

20 Los materiales de cerámica son sustratos quebradizos, duros, resistentes al calor y a la corrosión fabricados mediante el moldeo y luego calentamiento de un mineral no metálico, como la arcilla, a una elevada temperatura. Los esmaltes, la porcelana y los ladrillos son ejemplos de materiales que se fabrican mediante el moldeo o la conformación de minerales y el refuerzo o la combustión de los mismos a elevadas temperaturas.

25 Los productos de vidrio se fabrican típicamente fundiendo silicatos con óxido de boro, óxido de bismuto, óxido de aluminio o bien pentóxido de fósforo a elevadas temperaturas. Tienen propiedades mecánicas y ópticas muy variables y se solidifican a partir de un estado fundido sin cristalización en una forma transparente o translúcida. Mientras que los artículos de vidrio son generalmente duros y quebradizos, la ausencia de estructura cristalina los pone en la clase de sólidos amorfos. Los artículos de vidrio que pueden requerir gráficos grabados incluyen ventanas, espejos, utensilios de cocina, frascos, recipientes y más.

30 Desde el punto de vista de la impresión se dispone de varios métodos para decorar vidrio y cerámica con imágenes de alta calidad. Los procesos de impresión utilizados para la impresión de vidrio y cerámica se basan en una variedad de sistemas de impresión. La mayoría de tintas pertenecen a una de las dos familias: orgánicas e inorgánicas.

35 Las tintas orgánicas se utilizan normalmente en impresión serigráfica, por chorro de tinta y en almohadillas y consisten en pigmentos orgánicos y resinas junto con otras sustancias químicas que se solidifican con el tiempo y se basan en la temperatura u otra forma de energía para crear una unión con el sustrato. Las tintas orgánicas más eficaces se fabrican como sistemas de dos componentes o dos partes. Estas tintas contienen generalmente resinas capaces de polimerización que se fusionan con los catalizadores para iniciar la polimerización.

40 Las tintas inorgánicas utilizan pigmentos a base de minerales y materiales que una vez impresos tienen que ser calentados y fundidos a elevadas temperaturas para poderse combinar con la superficie del sustrato y formar una unión permanente. Sin embargo, se espera que los componentes de la tinta orgánica se quemem a elevada temperatura.

45 Los colores cerámicos, es decir las llamadas tintas cerámicas inorgánicas, son una mezcla de pigmentos (óxidos metálicos y sales) y partículas de vidrio finamente trituradas, llamadas frita. Estos materiales se funden al sustrato por calcinación (*cocción*) a temperaturas entre 600-1450°C. Las temperaturas de cocción varían dependiendo de la preparación del color, de la naturaleza del sustrato y de otros criterios de aplicación, pero en todos los casos las temperaturas deben ser controladas cuidadosamente para conseguir colores específicos después de la cocción.

50 Estas temperaturas de cocción elevadas se utilizan como los componentes de los colores cerámicos que es preciso que se fundan de manera que se fundan a la superficie cerámica en la que están impresos. Mientras que estas tintas se denominan normalmente "*inorgánicas*" pueden contener también pequeñas cantidades de material orgánico. Los componentes orgánicos son los materiales en los cuales el pigmento y la frita se encuentran suspendidos para crear una tinta de impresión. Estos materiales orgánicos, que son aceitosos por naturaleza, han sido diseñados para quemarse rápidamente durante la cocción sin afectar a la calidad de la impresión y al color final.

55 Mientras que la impresión sobre superficies cerámicas con tintas inorgánicas se puede obtener por serigrafía,

impresión en almohadilla o impresión digital, las tintas cerámicas comerciales son difíciles de utilizar en la impresión por chorro de tinta ya que normalmente tienen una viscosidad superior a la requerida para la impresión por chorro de tinta (aproximadamente 20-40 cP), y la frita de vidrio contenida en las mismas, que es del orden de micras, tiende a sedimentar y también a obstruir los orificios de la placa de la cual es chorreada la tinta durante la impresión por chorro de tinta.

Una composición de tinta que contiene pigmentos, que es líquida a temperatura ambiente para imprimir sobre un sustrato de cerámica que se fundirá al sustrato en la cocción tal como se describe en WO2005/019360.

Existe una necesidad ampliamente reconocida y sería muy ventajoso tener una composición de tinta en chorro de tinta que sea líquida para su uso en impresoras de chorro de tinta y que pueda proporcionar un efecto tipo grabado en lugar de las composiciones tradicionales de impresión serigráfica.

Sería deseable el uso de la impresión por chorro de tinta sobre las superficies cerámicas con partículas cerámicas de tamaño submicra, que imparten el efecto tipo grabado en lugar de los métodos habituales de impresión por serigrafía.

El objetivo de la presente invención es conseguir el efecto tipo grabado mediante impresión digital, es decir impresión por chorro de tinta, sobre superficies cerámicas, principalmente superficies de vidrio mientras se utilizan las tintas nuevas en chorro de tinta.

Adaptarse a la impresión digital puede tener las ventajas siguientes: reducción de los costes que implica el almacenamiento de pantallas o dispositivos de transporte debido al almacenamiento digital de los modelos deseados en lugar del almacenamiento físico; reducción de costes por la impresión de volumen mínimo lo que puede ser prohibitivo en la serigrafía; aumento de la facilidad y versatilidad de la conexión de un diseño a otro, capacidad para la utilización de la impresión de borde a borde.

Resumen de la invención

La presente invención se refiere a una composición de tinta en chorro de tinta para imprimir sobre un sustrato de cerámica que comprende:

- (a) un vehículo líquido;
- (b) partículas submicra o submicrón de la composición de enlace que tienen un punto de fusión inferior a 600°C; y
- (c) partículas submicra que causan un efecto tipo grabado, siendo dichas partículas submicra un punto de fusión Zn elevado que contiene partículas de frita de vidrio, compuestas por SiO₂, ZnO, y B₂O₃, o bien una combinación de las mismas con partículas de óxido metálico, causando dichas partículas submicra un efecto tipo grabado que tiene un punto de fusión de al menos 50°C por encima del punto de fusión de dichas partículas submicra de la composición de enlace.

La presente invención se refiere además a un proceso de impresión que comprende:

- (a) incorporar a una impresora de chorro de tinta una composición de tinta en chorro de tinta tal como se ha descrito en la presente invención;
- (b) imprimir dicha composición de tinta en un sustrato de cerámica;
- (c) calcinar el sustrato de cerámica a una temperatura por encima del punto de fusión de las partículas submicra de la composición de enlace y por debajo del punto de fusión de las partículas submicra que causan un efecto tipo grabado que da lugar a un modelo o imagen con un efecto tipo grabado.

La presente invención se refiere además a un sustrato de cerámica impreso con un modelo o imagen que tiene un efecto tipo grabado, por medio del proceso de impresión descrito en la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se basa en el hallazgo de que es posible obtener un efecto tipo grabado sobre superficies de cerámica mediante la impresora por chorro de tinta que utiliza una composición de tinta que comprende: partículas submicra de la composición de enlace que se va a fundir al sustrato por cocción; y partículas submicra capaces de causar un efecto tipo grabado (capaz de reflejar la luz) seleccionadas de las fritas a base de Zn que tienen un elevado punto o temperatura de fusión. La tinta es capaz de llegar a ser una parte integral del sustrato en su exposición a temperaturas por encima del punto de fusión de la composición de enlace; y que aportan un modelo o efecto tipo grabado tras la cocción del sustrato (es decir, exponiendo el sustrato a temperaturas por encima del punto de fusión de las partículas submicra de la composición de enlace y por debajo del punto de fusión de las partículas submicra que causan un efecto tipo grabado). La composición de la tinta se utilizará en impresoras por chorro de tinta. La presente invención se basa además en el hallazgo de que es posible obtener un efecto tipo grabado mediante un proceso de impresión por chorro de tinta usando aquellas tintas que utilizan un proceso aleatorio de filtrado de datos bidimensional (2D) o tridimensional (3D).

Mientras que las composiciones tradicionales para la impresión por serigrafía utilizan partículas que tienen un tamaño superior al micrón que ayudan a conseguir un efecto tipo grabado, en la presente invención se consigue un efecto tipo grabado utilizando partículas submicrón (partículas de óxido metálico y/o frita de punto de fusión alto) formuladas en una composición de tinta en chorro de tinta que comprende un vehículo líquido. Aunque las partículas son del tamaño del submicrón, se consigue un efecto tipo grabado. El efecto tipo grabado se obtiene mediante la selección apropiada de la composición de tinta que es adecuada para la impresión por chorro de tinta, mientras que el aspecto exacto tipo grabado puede ser controlado mediante el modo de impresión de la impresora por chorro de tinta.

Por consiguiente, la presente invención aporta una composición de tinta en chorro de tinta para imprimir sobre un sustrato de cerámica que comprende:

- (a) un vehículo líquido;
- (b) partículas submicrón de la composición de enlace que tienen un punto de fusión inferior a 600°C; y
- (c) partículas submicrón que causan un efecto tipo grabado, de manera que dichas partículas submicrón se seleccionan de las partículas de frita de vidrio que contiene Zn de alto punto de fusión, compuesta por SiO₂, ZnO y B₂O₃, o una combinación de las mismas con partículas de óxido metálico, causando dichas partículas submicrón un efecto tipo grabado que tiene un punto de fusión de al menos 50°C por encima del punto de fusión de dichas partículas submicrón de composición de unión o enlace.

El término "sustrato de cerámica" hace referencia a un sustrato que está comprendido o comprende esencialmente un material cerámico. El término "sustrato cerámico" se refiere también a los sustratos inorgánicos no metálicos manipulados o utilizados a alta temperatura. Esto incluye superficies como el vidrio para ventanas de edificios, coches, aparatos eléctricos, como hornos, etc., superficies cerámicas como las formadas por minerales de arcilla, como baldosas, azulejos, porcelana, esmalte o bien otro material cerámico. Los materiales de cerámica típicos incluyen, por ejemplo, óxido de aluminio, carburo de silicio, berilia y similares. Más preferiblemente, el sustrato de cerámica es el vidrio.

La tinta de la invención es del tipo que se va a fundir al sustrato por cocción, de manera que llegue a ser parte integral del sustrato, en especial vidrio. La integración tiene el objetivo de obtener unas propiedades químicas y mecánicas del modelo impreso mientras se consigue un "modelo impreso no coloreado" (modelo opaco o rugoso) causado por la rugosidad de la superficie debido al modo de impresión por chorro de tinta y por un índice de refracción diferente (es decir, distinta reflexión de la luz) de las partículas submicrón que causan el efecto tipo grabado y la superficie cerámica y la composición de enlace (frita aglutinante).

La tinta en chorro de tinta comprende un material refractivo que son las partículas submicrón que causan un efecto tipo grabado. Este material funciona provocando cambios locales en el índice de refracción sobre el sustrato de cerámica, lo que conduce a una reflexión no homogénea de la luz, que da lugar al efecto tipo grabado. Dichos materiales tienen un punto de fusión elevado y su tamaño debería ser del orden de submicras. El uso de dichas partículas sería posible si el tamaño de las partículas es inferior a 1 micrómetro antes de la impresión, y no causaría un aumento en la viscosidad por encima del margen que es adecuado para la impresión en chorro de tinta, generalmente inferior a 25 cP.

La integración de la tinta sin pigmento en una superficie para conseguir un modelo no coloreado se puede utilizar, por ejemplo en arquitectura para conseguir modelos rugosos, opacos o "mates" o se puede utilizar, por ejemplo, en superficies sobre ventanas o puertas de vidrio, tanto para fines estéticos como para evitar colisiones accidentales.

Se debería resaltar que la impresión tipo grabado puede "utilizarse sola" o bien como un fondo para otros colores (negro, etc.) o como color luminoso.

Preferiblemente la tinta no incluye pigmento.

Lo típico es que la tinta sea una dispersión estable de partículas inorgánicas submicrón. Tras ser aplicada mediante una impresora por chorro de tinta, el sustrato de vidrio se coloca en un horno a un margen de temperatura preferiblemente entre 500 y 700°C, lo que permite la fusión y el sinterizado de la composición de enlace (frita de baja temperatura) y tras quemar la mayoría de componentes orgánicos, se obtiene un aspecto tipo grabado.

El efecto tipo grabado se consigue gracias a las fritas de punto de fusión alto (o bien de una combinación de las mismas con partículas de óxido metálico) que son materiales refractarios. Los materiales refractarios tienen la capacidad de reflejar parte de la luz. Adicionalmente, las partículas submicrón que causan un efecto tipo grabado se caracterizan por tener un índice de refracción distinto del correspondiente al sustrato de cerámica y de la composición de enlace de cerámica (funcionando así como materiales refractarios que causan la reflexión de la luz y aportando por tanto un efecto tipo grabado. Además, el modo de colocar las gotitas sobre el sustrato por parte de la impresora de chorro de tinta conduce también a superficies no homogéneas, lo que contribuye a un efecto de grabado.

La composición de enlace se fundirá con el vidrio para formar una capa que pasa a ser parte de la superficie de vidrio, y por consiguiente la capa fundida tendrá partículas dispersadas (partículas submicrón causando un efecto tipo grabado) que no se funde completamente al vidrio, aportando con ello un efecto tipo grabado.

5 El término "*composición de enlace*" se refiere a una composición (puede comprender una mezcla de varios compuestos distintos) que en la cocción se sinteriza y funde con el sustrato de cerámica (vidrio) y pasa a ser parte integral del mismo.

10 Normalmente, una composición de enlace comprende un compuesto seleccionado a partir de frita de vidrio que tiene un punto de fusión bajo, es decir un punto de fusión inferior a 600°C.

La frita de vidrio que tiene un punto de fusión bajo puede tener un punto o temperatura de fusión del orden de 500-590°C.

15 De acuerdo con una configuración preferida de la presente invención, la tinta se caracteriza por:

(a) pasa a ser parte o componente integral del sustrato tras la exposición a temperaturas superiores al punto de fusión de dicha composición de enlace; y (b) logra un patrón tipo grabado o bien un efecto tras la cocción de dicho sustrato.

Preferiblemente la exposición se realiza a una temperatura de 600°C o inferior.

25 De acuerdo con una configuración preferida de la presente invención, la exposición tiene lugar a temperaturas por encima del punto de fusión de la composición de enlace, y más preferiblemente a una temperatura de 600°C o inferior (es decir 600°C o menos pero por encima del punto de fusión de la composición de enlace).

30 La tinta de la presente invención pasa a ser una parte o componente integral del sustrato cuando el sustrato y la tinta se exponen a temperaturas por encima del punto de fusión de la composición de enlace, preferiblemente por encima de los 500°C, más preferiblemente por encima de 550°C, incluso más preferiblemente por encima de los 580°C. Preferiblemente, la exposición se lleva a cabo a temperaturas de 600°C o inferiores pero por encima de las temperaturas anteriormente indicadas. El término "*llegar a ser una parte integral*" significa que la tinta se sinteriza, funde o mezcla para formar un todo inseparable de la superficie superior del sustrato de cerámica-vidrio, de manera que no se puede arrancar en las pruebas convencionales de abrasión física o química, no se separa de la superficie con su calentamiento, o bien en la exposición a sustancias como soluciones ácidas o alcalinas.

La composición de tinta se va a utilizar en la impresión por chorro de tinta.

40 Preferiblemente el vehículo pasa a ser líquido a una temperatura de 15-70°C, más preferiblemente a una temperatura de 15-50°C. Preferiblemente el vehículo es líquido a temperatura ambiente (20-25°C).

El vehículo está compuesto preferiblemente de al menos un disolvente orgánico o bien de una combinación de disolventes orgánicos.

45 De acuerdo con una configuración preferida de la presente invención, la composición de tinta tiene una viscosidad inferior a 50 cP a temperatura ambiente.

Adicionalmente, conforme a una configuración preferida de la presente invención, la composición de tinta tiene una viscosidad inferior a 25 cP a la temperatura del chorro.

50 Por consiguiente, la composición de la tinta de la presente invención tiene una viscosidad capaz de ser utilizada en la impresión por chorro de tinta, generalmente una viscosidad (a temperatura ambiente) inferior a 50 cP, o bien una viscosidad a la temperatura del chorro (la temperatura presente en el cabezal de impresión durante la impresión) inferior a 25 cP, más preferiblemente inferior a 23 cp, incluso más preferiblemente inferior a 20 cPs y más preferiblemente entre 15 y 19 cPs.

La viscosidad en las tintas descritas en esta invención se mide mediante un viscosímetro Brookfield DV-II con un pequeño adaptador de muestras, mientras utiliza el huso S18, a 80 rpm.

60 El término "*temperatura del chorro*" hace referencia a la temperatura de la tinta en el cabezal de impresión y es normalmente de 20 a 60°C, preferiblemente de 28 a 45°C.

Además conforme a una configuración preferida de la presente invención, el vehículo líquido es al menos un disolvente orgánico.

65 Además conforme a una configuración preferida de la presente invención, se selecciona al menos un disolvente

- orgánico de PM (éter monometílico de propilenglicol), DPM (éter monometílico de dipropilenglicol), TPM (éter monometílico de tripropilenglicol), PnB (éter mono n-butílico de propilenglicol), DPnB (éter monobutílico de dipropilenglicol), TPnB (éter mono n-butílico de tripropilenglicol), PnP (éter monopropílico de propilenglicol), DPnP (éter mono propílico de dipropilenglicol), TPnB-H (éter butílico de propilenglicol), PMA (acetato de éter monometílico de propilenglicol), Dowanol DB (éter monobutílico de dietilenglicol), diacetato de propilenglicol (PGDA), éter butilglicol, ciclohexanona, acetato de éter butílico de etilenglicol, butanol, diacetato de propilenglicol, DPMA (acetato de éter metílico de dipropilenglicol), éter metílico de dipropilenglicol, DPnP éter n-propílico de dipropilenglicol), éter dimetílico de dipropilenglicol, acetoacetato de etilo o bien otros éteres de etilenglicol o bien propilenglicol; o una combinación de dos o más de los mismos.
- Además conforme a una configuración preferida de la presente invención, el diámetro de dichas partículas submicrón es inferior a 1 micrón. Más preferiblemente el diámetro de dichas partículas submicrón se encuentra en el intervalo de 100 nm a menos de 1000 nm, preferiblemente en el intervalo de 100-950 nm, y más preferiblemente en el intervalo de 100-800 nm.
- Los valores del diámetro superior se refieren al diámetro de partícula medio tal como se mide por el volumen determinado mediante dispersión o difusión de la luz.
- De acuerdo con una configuración preferida de la presente invención, la composición de unión que tiene un punto de fusión inferior a 600°C es una frita de vidrio.
- Además conforme a una configuración preferida de la presente invención, la frita de vidrio (es decir, que tiene un punto de fusión inferior a 600°C) es una frita de vidrio que contiene Bi.
- Conforme a una configuración preferida de la presente invención, la frita de vidrio (es decir, que tiene un punto de fusión inferior a 600°C) es una frita de vidrio que contiene Bi.
- Conforme a una configuración preferida de la presente invención, la composición de enlace que tiene un punto de fusión inferior a 600°C es una frita de vidrio que contiene Bi.
- Por el término "frita de vidrio que contiene Bi" se entiende que la frita de vidrio está compuesta por redes de Si y Bi interrumpidas por átomos de oxígeno (por ejemplo, O-Si-O-Bi-O-, o bien otras combinaciones que contienen diferentes porcentajes de Si y Bi).
- Además conforme a una combinación preferida de la presente invención, dicha composición de enlaces es una frita de vidrio que contiene Bi, compuesta por SiO₂, Bi₂O₃ y B₂O₃.
- Por el término "frita de vidria compuesta de SiO₂, Bi₂O₃ y B₂O₃" se entiende que la frita está compuesta de SiO₂, Bi₂O₃ y B₂O₃ que están unidos por enlaces covalentes, formando una red de Si, Bi, B interrumpida por átomos de oxígeno (por ejemplo O-Si-O-Bi-O-B-O-). Se observa que las distintas combinaciones que contienen diferentes porcentajes de Si, Bi y B también se encuentran bajo este término.
- Preferiblemente el w/w de SiO₂ en la frita de vidrio es del 10 al 70%. Preferiblemente el w/w de Bi₂O₃ en la frita de vidrio es del 10-60%. Preferiblemente el w/w de B₂O₃ en la frita de vidrio es del 3-50%.
- Además de los compuestos principales como SiO₂, Bi₂O₃ y B₂O₃, la frita de vidrio puede contener Al₂O₃ (0,5-9%), K₂O (1-2%), Na₂O(2-14%), CaO(1-7%), BaO(15%), PbO(25-60%), ZrO₂(1-2%), ZnO(2-9%), MgO(0,5-1%), TiO₂(5-10%), F(1-2%). La composición exacta de la frita de vidrio se elige conforme a las propiedades requeridas, como la temperatura de sinterizado, la resistencia ácida y básica etc.
- Preferiblemente la concentración de la composición de enlace submicrón se basa en que el peso total de la composición de la tinta se encuentra en el intervalo del 20-80%, más preferiblemente en el intervalo del 25-70%, y más preferiblemente en el intervalo del 30-65%. Las partículas submicrón que causan un efecto tipo grabado se caracterizan por tener un índice de refracción distinto al del sustrato de vidrio (funcionando pues como materiales refractarios que causan la reflexión de la luz), y aportando con ello un efecto tipo grabado.
- De acuerdo con una configuración preferida de la presente invención, las partículas de óxido metálico se eligen entre sílice, alúmina, ZnO, zirconio, SnO, Sb₂O₅, PbO y mezclas de las mismas.
- Las partículas de óxido metálico causan un efecto tipo grabado en los óxidos metálicos no coloreados.
- Preferiblemente la concentración de las partículas de óxido metálico basada en el peso total de la composición de tinta se encuentra en el intervalo del 0-1,5% en peso. Más preferiblemente la concentración de dichas partículas de óxido metálico se encuentra entre 0,1 y 3% en peso. Más preferiblemente la concentración de dichas partículas de óxido metálico se encuentra entre 0,2 y 2% en peso.

Conforme a la presente invención, las partículas de la frita de punto de fusión elevado se eligen de la frita de vidrio que contiene Zn y está compuesta por SiO_2 , ZnO y B_2O_3 .

- 5 Por el término "frita de vidrio que contiene Zn compuesta de SiO_2 , ZnO y B_2O_3 " se entiende que la frita está compuesta de SiO_2 , ZnO y B_2O_3 que están unidos por un enlace covalente, es decir que forman una red de Si, Zn, B interrumpida por átomos de oxígeno (por ejemplo, -O-Si-O-Zn-O-B). Se observa que otras combinaciones distintas que contienen porcentajes de Si, Zn y B también son abarcadas por este término.
- 10 Conforme a una configuración preferida de la presente invención, la concentración en peso de SiO_2 en la frita de vidrio está entre el 10 y el 50%.
- Adicionalmente conforme a una configuración preferida de la presente invención, la concentración en peso de ZnO en la frita de vidrio está entre el 10 y el 30%.
- 15 Además conforme a una configuración preferida de la presente invención, la concentración en peso de B_2O_3 en la frita de vidrio está entre el 3 y el 50%.
- 20 Conforme a una configuración preferida de la presente invención, la temperatura de fusión de dichas partículas de frita de vidrio de punto de fusión elevado es superior a 600°C .
- Conforme a otra configuración preferida de la presente invención, la temperatura de fusión de dichas partículas de frita de vidrio de punto de fusión elevado es superior a 650°C .
- 25 Conforme a otra configuración preferida de la presente invención, la temperatura de fusión de dichas partículas de frita de vidrio de punto de fusión elevado es superior a 700°C .
- Conforme a otra configuración preferida de la presente invención, la temperatura de fusión de dichas partículas de frita de vidrio de punto de fusión elevado es superior a 850°C .
- 30 Preferiblemente el punto de fusión de las partículas de frita es superior a los valores anteriormente mencionados y asciende a valores superiores a 1200°C . El punto de fusión de dicha frita de punto de fusión elevado puede encontrarse entre 600 y 1200°C o preferiblemente en el intervalo de 650 a 1200°C . El punto de fusión de dicha frita de elevado punto de fusión puede estar en el intervalo de 850°C y 1200°C .
- 35 Las temperaturas del punto de fusión de las partículas de óxido metálico (o bien óxidos metálicos en combinación con fritas de elevada temperatura de fusión) pueden ser tal como se ha indicado antes para la frita de punto de fusión elevado.
- 40 Preferiblemente la concentración de las partículas submicrón de elevado punto de fusión (es decir, partículas frita de elevado punto de fusión) que causan un efecto tipo grabado basado en el peso total de la composición de tinta se encuentra en el intervalo del 5 al 25% (p/p), más preferiblemente en el intervalo del 7 al 22% (p/p) y más preferiblemente en el intervalo del 10 al 20% (p/p).
- 45 Los porcentajes en peso entre la composición de enlace (por ejemplo frita de vidrio que contiene Bi (frita de bajo punto de fusión) y la frita de alto punto de fusión (por ejemplo, frita de vidrio que contiene Zn) pueden ser de 50:50 - 95,5:4,5. Los porcentajes en peso preferidos son 60:40 - 90:10. Los porcentajes en peso mayoritariamente preferidos son 80:20-90:10.
- 50 Los porcentajes en peso entre las partículas que causan el efecto de grabado (óxido metálico) y la composición de enlace (por ejemplo, frita de vidrio que contiene Bi) pueden estar en el intervalo de 0,1:99,9 - 0,8:99,2. Los porcentajes en peso preferidos son 0,2:99,8 - 0,8:99,2. Los porcentajes en peso mayoritariamente preferidos son 0,5:99,5-0,8:99,2.
- 55 Los porcentajes en peso entre las partículas que causan el efecto de grabado (óxido metálico) y el contenido en frita (tanto la frita basada en Bi de bajo punto de fusión como la frita basada en Zn de alto punto de fusión) pueden situarse en el intervalo de 0,1:99,9 - 0,8:99,2. Los porcentajes en peso preferidos son 0,2:99,8-0,8:99,2. Los porcentajes en peso más preferidos son 0,5:99,5-0,8:99,2%. El porcentaje indicado se refiere al caso en el que los porcentajes en peso entre la frita de vidrio que contiene Bi y la frita de vidrio que contiene Zn se encuentran preferiblemente en el intervalo de 80:20 - 90:10.
- 60 Conforme a una configuración preferida de la presente invención, las partículas submicrón que causan un efecto tipo grabado son partículas de frita de alto punto de fusión (tal como se describe en la presente invención).
- 65 Conforme a otra configuración preferida de la presente invención, las partículas submicrón que causan un efecto tipo

grabado comprenden asimismo partículas de óxido metálico (tal como se ha descrito en la presente invención).

Conforme a una configuración preferida de la presente invención, el sustrato de cerámica es vidrio.

5 Las composiciones de tinta de la presente invención puede comprender además un aglutinante de polímeros orgánicos.

10 Preferiblemente el aglutinante polimérico orgánico se elige de las resinas acrílicas, de las resinas acrílicas carboxiladas, de la polivinilpirrolidona, polivinilbutiral, condensado de urea y aldehídos, resinas de polivinilo, butirato de acetato de celulosa y mezclas de los mismos.

15 La tinta puede comprender además al menos un agente endurecible por la acción de los rayos UV. Muchas veces se desea fijar la tinta al sustrato antes de la cocción para mejorar con ello las propiedades de impresión. La adición de agentes endurecibles por los rayos UV permite la fijación rápida del patrón tipo grabado impreso por la exposición de las gotitas de tinta a la radiación UV después de la impresión. Puesto que los agentes endurecibles por los rayos UV son moléculas orgánicas, estos se queman durante la cocción del patrón o modelo de vidrio impreso.

20 El término "*agente endurecible por rayos UV*" se refiere a una composición que se puede polimerizar al aplicar radiación UV. Normalmente estos monómeros o bien oligómeros fotopolimerizables están junto a los fotoiniciadores y/o fotosensibilizadores.

25 Conforme a una configuración preferida de la presente invención, el vehículo líquido consiste básicamente en al menos un agente endurecible por rayos UV. Conforme a esta configuración el agente endurecible por rayos UV funciona como vehículo líquido de la composición de tinta.

Conforme a otra configuración preferida de la presente invención, la composición de tinta comprende además al menos un agente endurecible por rayos UV.

30 Preferiblemente el agente endurecible de la tinta se selecciona entre monómeros y oligómeros fotopolimerizables.

Además conforme a una configuración preferida de la presente invención, la composición de tinta comprende además al menos uno de los fotoiniciadores o fotosensibilizadores.

35 En la presente invención, la composición endurecible por la acción de los rayos UV (monómeros, oligómeros, fotoiniciadores, fotosensibilizadores) se puede añadir a la tinta anteriormente descrita, y con ello le imparte una capacidad de curación por rayos UV que es suficiente para causar la fijación de las gotitas impresas, justo después de la exposición a los rayos UV (o alternativamente el vehículo líquido está compuesto de una composición endurecible por rayos UV).

40 Dichos aditivos, que pueden ser polimerizados con la exposición a rayos UV, pueden ser monómeros acrílicos o vinílicos.

45 Las composiciones de tinta polimerizables se obtienen mezclando uno o más de los siguientes monómeros, oligómeros, fotoiniciadores, absorbentes de oxígeno que se seleccionan pero no se limitan a los de la lista siguiente:

50 - Monómeros acrílicos o vinílicos, absorbentes de oxígeno y oligómeros: que se pueden obtener de Sartomer Company por ejemplo: SR-504 (etoxilado(4). Acrilato de nonil fenol), SR-355 (tetra acrilato de dimetilopropano), SR-454 (etoxilado(3) triacrilato de trimetilopropano), SR-9036 (etoxilado(30) Bisfenol dimetrilacrilato), SR-399 (dipentaeritritol pentaacrilato), SR-9016 (diacrilato metálico), SR-351 (triacrilato de trimetilopropano), SR-423 (metacrilato de isobornilo), CN-550 (monometacrilato de metoxi polietilenglicol (350)), CN922 (triacrilato modificado de uretano alifático), SR-252 (dimetacrilato de polietilenglicol (600), SR-203 (metacrilato de tetrahidrofurfurilo), CN111 (Acrilato de aceite de semillas de soja epoxidizado), CN131 (oligómero acrílico de baja viscosidad), CN-133(oligómero de triacrilato de baja viscosidad), CN386 (co-iniciador de aminas reactivas), CN371 (co-iniciador de aminas reactivas) y

55 - Fotoiniciadores y fotosensibilizadores : que se pueden obtener de Ciba-Company, por ejemplo: Darocur-4265 (50% de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona y 50% de difenil(2,4,6-trimetilbenzoilo)-fosfina (MAPO)óxido de fosfina), Darocur TPO(difenil(2,4,6-trimetilbenzoilo)-fosfina (MAPO) óxido de fosfina), Irgacure-907 (2-metil-1-(4-(metiltio)fenil)-2-(4-morfolinil)-1-propanona), Darocur EDB (etil-4(dimetilamino)-benzoato, Irgacure-369 (benzil-2-(dimetilamino)-1-(4,(4-morfolinil)fenil)-1-butanona, Irgacure -184 (1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona), Irgacure-819 (óxido de fosfina, fenil bis 1-(2,4,6-trimetilbenzoilo)(Ciba, Basel), Irgacure -651, Irgacure 2959 (1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)2-hidroxi-2-metil-1-propanona), Irgacure 250 (lodo,(4-metilfenil)-(4-(2-metilpropil)-hexaflúorofosfato(1), Irgacure-784(Bis(5,2,4-ciclopentadien-1-il)-bis(2,6-diflúor-3-(1H-pirrol-1-il)-fenil)titanio, Irgacure-651(2,2-dimetoxi-1,2-difeniletano).

65 y el 2,2-dimetil-2-fenil-acetofenona, Speedcure ITX (Isopropil-9H-tioxanten-9-ona), 97% de la mezcla de los isómeros

2 y 4, que se pueden obtener de Sigma Company.

Se pueden obtener también composiciones de tinta polimerizables por rayos UV elegidas entre la hidroquinona, metilhidroquinona, éter de hidroquinona bis(2-hidroxietileno), hidroxianisol butilado o éter monometílico de dihidroquinona, que se pueden obtener de Sigma Company.

5 Preferiblemente, la composición de tinta de la presente invención comprende además al menos un dispersante o/ agente humectante, como:

- 10 - Bykumen (solución de un poliéster de ácido policarboxílico insaturado de peso molecular inferior y de White spirit/Isobutanol = 2/1),
 - Disperbyk-166 (solución de un copolímero de bloque de peso molecular elevado con grupos afínicos de pigmentos y metoxipropilacetato/butilacetato = 1/4),
 - Disperbyk-164 (solución de un copolímero de bloque de peso molecular elevado con grupos afínicos de pigmentos y acetato de butilo),
 15 - Disperbyk-130 (solución de amidas de poliamina de ácidos policarboxílicos insaturados y alquilbenceno/butilglicol = 5/1),
 - Disperbyk-182 (solución de un copolímero de bloque de peso molecular elevado con grupos afínicos de pigmentos y metoxipropilacetato/metoxi-propoxipropanol/butilacetato = 4/4/4),
 - Disperbyk-163 (solución de un copolímero de bloque de peso molecular elevado con grupos afínicos de pigmentos en xileno/butilo/acetato/metoxipropilacetato 3/1/1);
 20 - Disperbyk-161 (solución de un copolímero de bloque de peso molecular elevado con grupos afínicos de pigmentos y metoxipropilacetato/butilacetato = 6/1),
 - Disperbyk-101 (solución de una sal de amidas de poliamina de cadena larga, ésteres ácidos polares y éter de petróleo/butilglicol = 8/1),
 25 - Disperbyk-160 (solución de un copolímero de bloque de peso molecular elevado con grupos afínicos de pigmentos y xileno/butilacetato = 6/1),
 - BYK - P-104(solución de un polímero de ácido policarboxílico insaturado de peso molecular inferior y xileno/diisobutilcetona = 9/1),
 - BYK - P-104 S(solución de un polímero de ácido policarboxílico insaturado de peso molecular inferior con un copolímero de polisiloxano y xileno/diisobutilcetona = 9/1),
 30 - Disperbyk-180 (sal de alquilamonio de un copolímero de bloque con grupos ácidos),
 - Disperbyk-110 (solución de un copolímero con grupos ácidos y acetato de metoxipropilo/alquilbenceno-1/1),
 - BYK-W 996 (solución de un copolímero con grupos ácidos),
 - BYK-W 9010 (copolímero con grupos ácidos),
 35 - Disperbyk-180 (sal de alquilamonio de un copolímero de bloque con grupos ácidos),
 - Disperbyk-110 (solución de un copolímero con grupos ácidos y acetato de metoxipropilo/alquilbenceno - 1/1)
 - BYK-W 996 (solución de un copolímero con grupos ácidos),
 - BYK-W 9010 (copolímero con grupos ácidos),
 40 - Anti-Terra U (soluciones de una sal de amidas de poliamina insaturadas, polímero ácido de peso molecular inferior y xileno/isobutanol-8/1),
 - Anti-Terra U 100 (sal de amidas de poliamina insaturadas y ésteres ácidos de peso molecular inferior),
 - Disperbyk-111 (copolímero con grupos ácidos),
 - Disperbyk-2050 (copolímero de acrilato con grupos afínicos de pigmentos y metoxipropilacetato),
 - Disperbyk-102 (copolímero con grupos ácidos),
 45 - BYK-410 (Solución de una urea modificada y n-metilpirrolidona),
 - BYK-348 (polidimetilsiloxano modificado por un poliéter),
 - BYK-346 (solución de un polidimetilsiloxano modificado por un poliéter en éter monometílico de dipropilenglicol),
 - BYK-381 (solución de un copolímero poliacrílico y éter monometílico de dipropilenglicol),
 - BYK-306 (solución de un polidimetilsiloxano modificado por un poliéter y xileno/monofenilglicol+7/2),
 50 - BYK-358 (solución de un copolímero de poliacrilato y bencenos de alquilo),
 - BYK-333 (polidimetilsiloxano modificado por un poliéter)(BYK-Chemie, Alemania),
 - Tego Dispers 650 (poliéter especialmente modificado con grupos afínicos de pigmentos),
 - Tego Dispers 652 (concentrado de un derivado de ácido graso),
 - Tego Dispers 710 (solución de un copolímero de uretano básico),
 55 - Tego Dispers 655 (poliéter especialmente modificado con grupos afínicos de pigmentos)
 - Tego Dispers 700 (solución de un tensoactivo básico y de un derivado de ácido graso en xileno)(Degussa, Alemania),
 - K-Sperse XD-A504(dispersante polimérico),
 - K-Sperse XD-A503(dispersante polimérico y acetato de n-butilo),
 60 - K-Sperse 152(sulfonato de arilalquilo de zinc y éter monobutílico de etilenglicol)(King Industries, USA)
 - Solsperse 39000, Solsperse 24000 (dispersantes poliméricos)(Avecia, UK),
 - Efka 7500 (poliéter alifático con grupos ácidos),
 - Efka 4015 (dispersante polimérico de poliuretano modificado),
 - Efka 7544 (ésteres & aminas polares insaturadas)(Ciba, Swiss),
 65 - Texaphor 3250 (polímero funcional de carboxilo en disolvente orgánico (solvesso 150-PMA)

- Texaphor P-60 (dispersante polimérico) Poliuretano con propiedades tensoactivas en xileno/acetato de butilo
- Texaphor P-61 (polímero en bloque de poliuretano modificado en MPA:acetato de butilo (6:1)(Cognis, Holland)

El dispersante puede ser una mezcla de alguno de los dispersantes anteriores.

- 5 La serie de dispersantes "Disperbyk", la serie de dispersantes "BYK", la serie de dispersantes "Anti-Terra" se obtienen en BYK-Chemie, Alemania.
La serie de dispersantes "Tego Dispers" es comercializada por Degussa, Alemania.
La serie de dispersantes "K-Sperse" es comercializada por King Industries, USA.
La serie de dispersantes "Solsperse" es comercializada por Avecia, UK.
10 La serie de dispersantes "Efka" es comercializada por Ciba, Suecia.
La serie de dispersantes "Texaphor" es comercializada por Cognis, Holanda.

- 15 Preferiblemente los dispersantes se eligen entre: Bykumen, Anti-Terra U, Anti-Terra U 100, K-Sperse XD-A504, Tego 652, Tego 655, Efka 7500, Efka 7544, Texaphor 3250, Texaphor P61, Solsperse 32500. Más preferiblemente los dispersantes se eligen entre: Efka 7500, Efka 7544, Texaphor 3250, Texaphor P61 y mezclas de algunos de los anteriores.

- 20 Además conforme a una configuración preferida de la presente invención, la composición de tinta comprende además al menos un aditivo.

- 25 Preferiblemente los aditivos se eligen entre: agentes humectantes, dispersantes, antiespumantes, humectantes, agentes que controlan la reología, agentes anticorrosivos, agentes de control de la evaporación, polímeros orgánicos como aglutinantes y agentes de fijación (que aportan una "resistencia verde" como los poliacrilatos, butiratos de polivinilo, condensados de urea y aldehídos, resinas de polivinilo, butiratos de acetato de celulosa o polivinilpirrolidona (PVP)). Los aditivos pueden ser una mezcla de cualquiera de ellos.

- 30 Por ejemplo, los polímeros comerciales son: "Pioloform" - butiral de polivinilo ("Wackee", Alemania), "Surcol" - copolímero acrílico carboxilado ("Ciba", Inglaterra), "paranoid" - polímero acrílico (Rohm Haas, Alemania), "Laroflex" -cloruro de polivinilo (BASF, Alemania), "PVP" - polivinilpirrolidona ("Sigma", USA), "Butvar" - butiral de polivinilo ("Solutia", USA), "Joncryl resins"-poliacrilatos ("Johnson Polymer", Países Bajos).

La invención se refiere además a un proceso de impresión que comprende:

- 35 (a) incorporar a una impresora de chorro de tinta una composición de tinta en chorro de tinta tal como se ha descrito en la presente invención;
(b) imprimir dicha composición de tinta en un sustrato de cerámica;
(c) calentar el sustrato de cerámica a una temperatura por encima del punto de fusión de las partículas submicra de la composición de enlace y por debajo del punto de fusión de las partículas submicra que causan un efecto tipo grabado que da lugar a un modelo o imagen con un efecto tipo grabado.

- 40 Preferiblemente dicha cocción se realiza a una temperatura de 600°C o inferior.

- 45 Conforme a una configuración preferida de la presente invención, el proceso de impresión comprende imprimir unas gotas en número variable en un lugar específico en el sustrato de cerámica, lo que da lugar a una distribución uniforme o no uniforme de las gotas de la composición de tinta sobre el sustrato de cerámica.

- 50 Preferiblemente los números variables son los mismos o bien distintos para cada lugar sobre el sustrato. La impresión del mismo número de gotas en cada lugar específico sobre el sustrato de cerámica dará lugar a una distribución uniforme.

- Conforme a una configuración preferida de la presente invención, el proceso de impresión utilizará un proceso aleatorio de filtrado de datos bidimensional o tridimensional para obtener un efecto tipo grabado.

- 55 Por consiguiente, el efecto tipo grabado se puede obtener mediante la selección apropiada del tipo de impresión, es decir creando una rugosidad superficial al imprimir gotas en número variable en lugares específicos del sustrato, lo que dará lugar a puntos de altura variable que causarán la rugosidad superficial.

La combinación de fórmulas de tinta con efecto grabado y del algoritmo de impresión adecuado permite conseguir el aspecto tipo grabado único sobre la superficie de vidrio.

- 60 EN general, la impresión tipo grabado se puede controlar mediante los algoritmos de software apropiados. Un aspecto tipo grabado se puede lograr mediante una impresora digital de formato ancho para sustratos de cerámica que utilizan manipulación de datos. El concepto básico de la manipulación de datos que da lugar al aspecto tipo grabado puede ser un filtrado de datos 2D ó 3D:

- 65 1. El filtrado 2D controla la opacidad del aspecto tipo grabado.

2. El filtrado 3D controla el mate/brillo del aspecto tipo grabado.

a. Esta característica controla el grosor min & máx. de cada impresión

5 b. Mediante el algoritmo aleatorio se controla también la forma (altos y bajos) de la impresión 3D para eliminar el modelo repetitivo de la impresión y por tanto controlar la dispersión de la luz de la superficie impresa. Esto es posible manipulando el número de gotas por mancha o punto de la imagen impresa. El algoritmo de impresión 3D controla la rugosidad de la imagen impresa y la dispersión de la luz de la superficie impresa (efecto grabado).

c. Algoritmo opcional -

10 a. Uno de los filtros 3D se crea usando múltiples copias (capas) de la imagen original y usando el filtro 2D para cada capa con un parámetro de filtración aleatoria o predefinida para esta capa.

b. El número de capas copiadas es un parámetro del filtro 3D que afecta al número máximo de puntos que se pueden colocar (imprimir) uno sobre otro.

c. El parámetro de filtración equivale al porcentaje de puntos (de la capa original) que existe en la capa copiada.

15 d. Todas las capas se mezclan (con el parámetro de filtrado diferencial) hasta tener un archivo impreso final. Mediante este concepto obtenemos un grosor superficial impreso diferente y aleatorio (opacidad) para cada posición en la zona impresa.

20 Por ejemplo, haciendo 4 capas duplicadas a partir del archivo original y dando un parámetro de filtración predefinido a las cuatro capas (100%, 75%, 50%, 25%) (nivel de opacidad) y luego mezclando los cuatro archivos, obtenemos unas posiciones al azar con un nivel de opacidad (1 punto de altura, 2 puntos de altura, 3 puntos de altura, 4 puntos de altura).

25 Según este concepto podemos preparar archivos con cualquier número de capas (ocho, diez y más) y una combinación del nivel de opacidad mucho mayor.

La invención se refiere además a un sustrato de cerámica impreso con un patrón o modelo o imagen que tiene un efecto tipo grabado, por medio del proceso de impresión descrito en la presente invención.

30 EJEMPLOS

Ejemplo 1

Preparación general de tintas para chorro de tinta tipo grabado

35 1. Preparación del grabado a base de frita que contiene Bi + óxido metálico (material refractario) - para los objetivos o fines de referencia

A. Disolución polimérica

40 1. Todos los disolventes, dispersantes y agentes humectantes se mezclaban durante 5 minutos y después de ello se añadía lentamente el polímero; la disolución total del polímero se realiza calentando a 35°C, procurando no exceder esta temperatura.

B. Adición de frita

45 1. La solución polimérica disuelta se transfiere a un mezclador de alto cizallamiento (Dispermat-HSIANGTAI, modelo DC CH700) montado con un impulsor de disco mientras se agita a una velocidad de cizallamiento lenta

2. Una adición gradual de frita que se realiza mientras se va aumentando la velocidad de cizallamiento para garantizar un proceso de mezcla eficiente.

3. Lenta adición de óxido metálico mientras continúa realizándose la mezcla

50 4. La mezcla se transfiere luego a un molino de perlas de vidrio (perlas de 0,5-0,7 mm) , se agita durante 1-3 h según el tamaño del lote.

Se aplican las condiciones experimentales siguientes según el volumen del lote

55 I. lote de 10 kg - 2500 rpm, 3h

II. lote de 2 kg - 3000 rpm, 1h

III. lote de 0,5 kg - 3000 rpm, 1/2h

B. Preparación del grabado a base de frita que contiene Bi y frita que contiene Zn

60

A. Disolución polimérica

65 1. Todos los disolventes, dispersantes y agentes humectantes se mezclaban durante 5 minutos y después de ello se añadía el polímero lentamente. La disolución total del polímero se realiza calentando a 35°C, procurando no exceder esta temperatura.

B. Adición de frita

- 5 1. La solución polimérica disuelta se transfiere a un mezclador de alto cizallamiento (Dispermat-HSIANGTAL, modelo DC CH700) montado con un impulsor de disco mientras se agita a una velocidad de cizallamiento lenta
 2. Una adición gradual de frita que contiene Bi se realiza mientras se va aumentando la velocidad de cizallamiento para garantizar un proceso de mezcla eficiente.
 3. Se va añadiendo lentamente la frita que contiene Zn mientras se agita.

10 Se aplican las condiciones experimentales siguientes según el volumen del lote

- I. lote de 10 kg - 2500 rpm, 3h
 II. lote de 2 kg - 3000 rpm, 1h
 III. lote de 0,5 kg - 3000 rpm, 1/2h

15 La tinta resultante se filtraba a través de un filtro de 1 micrómetro (Cefar, Suiza). No se ha observado ningún cambio significativo en el contenido de sólidos de la fórmula de tinta y tampoco se ha observado obstrucción alguna del filtro.

20 Para la prueba inicial de la viscosidad y del contenido de las fórmulas de tinta, se aplicaban muestras de fórmula de tinta sobre el vidrio como revestimientos de 6, 12, 24, 40 ó 60 µm mediante el K-Hand coater (Applicat LTD) y se secaban en un horno o estufa a 580-650°C durante 10 minutos. Se realizaban otros ensayos con chorros de tinta a temperaturas de 25°C, 30°C, 35°C, 45°C ó 55°C.

25 La composición exacta y las propiedades de las tintas del chorro de tinta se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 1

Fórmula	Composición (% W)	Sólidos, %	Viscosidad, cP
Fórmula 1	Frita PJ-5337F*-6,94 (pf. alto) Frita JFC001**-54,70 (pf. bajo) Ciclohexanona - 10,00 PGDA-5,00 Dowanol DB-5,00 DPM-14,29 Efka 7500-1,5 BYK 358-0,57 Isobutanol- 1,00 Paraloid B-66 (polímero acrílico)-1,00	45,07	15,0 (a 25°C)
Fórmula 2	Frita JFC001-59,76 (pf. bajo) Ciclohexanona - 9,96 PGDA-4,98 Dowanol DB-4,98 DPM-16,16 Efka 7500-0,25 Bykumen-1,99 BYK 358-0,57 Paraloid B-66 -0,95 Aerosil R972 ^(a) (partículas de sílice)-0,40	43,37	20,5 (a 25°C)
Fórmula 3	Frita PJSP83-1F****-21,41 (pf. alto) Frita PJ5405 F***-46,28 (pf. bajo) Etanol - 14,98 Dowanol DB-3,50 DPM-12,81 Bykumen-2,52 BYK 358-0,50 Paraloid B-66 -1,0	48,10	20,5 (a 35°C)
Fórmula 4	Frita PJSP83-1F-21,41 (pf. alto) Frita PJ5405 F-46,28 (pf. bajo) Ciclohexanona-11,98 Dowanol DB-3,04 DPM-12,81 Bykumen-2,52 BYK 358-0,50 Paraloid B-66 -1,00	48,10	18,9 (a 35°C)

	Aerosil R812S ^(a) (partículas de sílice)-0,46		
Fórmula 5	Frita PJSP83-1F-10,18 (pf. alto) Frita PJ5405 F-38,34 (pf. bajo) Ciclohexanona-17,02 Dowanol DB-4,25 DPM-15,89 Diacetato de propilenglicol - 7,95 Bykumen-3,57 BYK 333-1,42 Paraloid B-66 -0,98 Aerosil R972 ^(a) (partículas de sílice)-0,38	34,30	11,3 (a 35°C)
Fórmula 6	Frita PJ-5337F-13,88 (pf. alto) Frita PJ5405F-54,74 (pf. bajo) Ciclohexanona - 11.00 Diacetato de propilenglicol - 5,00 Dowanol DB-5.00 DPM-6,10 Efka 7500-0,75 Bykumen - 2,00 BYK 358-0,57 Paraloid B-66 -1,00	49,86	19,8 (a 25°C)
Fórmula 7	Frita PJ-5337F-34,00 (pf. alto) Frita PJ5405F-34,00 (pf. bajo) Ciclohexanona - 10.00 Diacetato de propilenglicol - 5,00 Dowanol DB-5.00 DPM-6,93 Efka 7500-1,50 Bykumen - 2,00 BYK 358-0,57 Paraloid B-66 -1,00	49,74	20,0 (a 25°C)
Fórmula 8	Frita PJ-5337F-20,40 (pf. alto) Frita PJ5405F-47,60 (pf. bajo) Ciclohexanona - 10.00 Diacetato de propilenglicol - 5,00 Dowanol DB-5.00 DPM-6,93 Efka 7500-1,50 Bykumen - 2,00 BYK 358-0,57 Paraloid B-66 -1,00	49,52	19,0 (a 25°C)
Fórmula 9	Frita PJ-5337F-13,88 (pf. alto) Frita PJ5405F-54,74 (pf. bajo) Ciclohexanona - 10.00 Diacetato de propilenglicol - 5,00 Dowanol DB-5.00 DPM-7,35 Efka 7500-1,50 BYK 358-0,57 Paraloid B-66 -1,00 Isobutanol - 1,50	49,77	15,0 (a 25°C)
<p>*PJ-53337F- Xn de punto de fusión alto basado en frita libre de Li para esmaltes de grabado (72,58%, tamaño de partícula - 800-950 nm) **JFC001- Fritas a base de Bi (73,18% de sólidos, tamaño de partícula 508-880 nm) ***PJ5405F-Fritas a base de Bi (70,43% de sólidos, tamaño de partícula 439-890 nm) ****PJSP83-1F - Frita que contiene Zn de punto de fusión elevado (67,36% de sólidos, tamaño de partícula 488-713 nm). Las anteriores fritas se obtenían de Hohnson Matthey, Holanda. (a) Aerosil R972 y Aerosil R812S se refieren a partículas de sílice submicrón hidrofóbicas (tamaño medio de las partículas es de 200 nm), que se obtenían de Degussa, Alemania.</p>			

Una composición compuesta por fritas de dos componentes (fórmula 6) se imprimía sobre vidrio y daba lugar a un patrón o modelo tipo grabado. La composición de fritas empleada contenía principalmente una frita de punto de fusión bajo y algo de frita de punto de fusión alto (porcentaje en peso 8:2). La presencia de una cantidad menor de dispersantes es una diferencia adicional al comparar las dos fórmulas siguientes que imitan un grabado (fórmulas 7

y 8). La fórmula se imprimía mediante una máquina de impresión Glassjet . Parámetros de impresión - 90V, 7 m/seg, 25°C, modo súper-elevado, lateral de estaño. La estructura tipo grabado se obtenía por cocción a 600°C.

5 Una composición compuesta por fritas de dos componentes (fórmula 7) se imprimía sobre vidrio y daba lugar a un patrón o modelo tipo grabado. La composición de fritas empleada contenía un porcentaje similar de ambas fritas de punto de fusión bajo y punto de fusión alto (porcentaje en peso 1:1). Se empleaba una cantidad idéntica de dispersante presente en la fórmula siguiente (es decir, fórmula 8). La fórmula se imprimía mediante una máquina de impresión Glassjet . Parámetros de impresión - 100V, 7 m/seg, 27°C, modo súper-elevado, lateral de estaño. La estructura tipo grabado se obtenía por cocción a 600°C.

10 Una composición compuesta por fritas de dos componentes (fórmula 8) se imprimía sobre vidrio y daba lugar a un patrón o modelo tipo grabado. La composición de fritas empleada contenía principalmente una frita de punto de fusión bajo y algo de frita de punto de fusión alto (porcentaje en peso 7:3). El porcentaje de dispersantes empleado es idéntico al de la fórmula 7. La fórmula se imprimía mediante una máquina de impresión Glassjet . Parámetros de impresión - 90V, 7 m/seg, 27°C, modo súper-elevado, lateral de estaño. La estructura tipo grabado se obtenía por cocción a 600°C.

15 Una composición compuesta por fritas de dos componentes (fórmula 9) se imprimía sobre vidrio y daba lugar a un patrón o modelo tipo grabado. La composición de fritas empleada contenía principalmente una frita de punto de fusión bajo y algo de frita de punto de fusión alto (porcentaje en peso 8:2). La fórmula se imprimía mediante una máquina de impresión Glassjet . Parámetros de impresión - 90V, 7 m/seg, 26°C, modo de impresión unidireccional, lateral de estaño. La estructura tipo grabado se obtenía por cocción a 600°C. La foto se tomaba sobre un fondo negro bajo el vidrio.

20 Se realizaban 4 experimentos para cada fórmula analizada. Para cada experimento diferente se utilizaban filtros de dos dimensiones (con el mismo grosor de tinta por toda la zona impresa en el mismo experimento). Se utilizaban filtros distintos para examinar cómo afecta la opacidad de la impresión tipo grabado.

25 Los diferentes filtros bidimensionales daban lugar a 2, 3, 4 ó 5 gotas impresas en cada posición del sustrato de vidrio.

30 El mejor resultado (efecto tipo grabado) se conseguía utilizando un filtro bidimensional que producía 2 gotas impresas en cada posición del sustrato de vidrio. La mejor combinación de frita es la 8:2 (fórmula 6).

35 Efecto de la velocidad de cizallamiento en la viscosidad

40 La adición de un agente de control de la reología como los polímeros puede dar lugar a un comportamiento pseudoplástico de la composición de tinta tipo grabado. Para esta clase de fórmulas la viscosidad es elevada a una velocidad de cizallamiento baja (lo que es relevante para la sedimentación de partículas en dispersiones, y para la fijación de gotas sobre el sustrato de vidrio) y se reduce con el aumento de la velocidad de cizallamiento (relevante para el proceso de chorreado de tinta). Generalmente, a velocidades de cizallamiento elevadas, la viscosidad se mantiene constante.

45 Datos reológicos para la fórmula 9 presentes en la tabla 2 siguiente (a 25°C)

Tabla 2

Velocidad de cizallamiento (1/s)	Viscosidad (cP)
0,0066	1030
0,112	550
0,217	420
0,322	310
0,426	250
0,532	200
0,742	150
1,058	120
1,475	89,5
1,789	76,6
2,000	70,4
4,414	59,1
8,821	40,2
17,63	30,1
28,65	25,4
39,66	23,0
50,68	21,6

61,7	20,5
66,1	20,2
70,51	19,9

Ejemplo 2

Fórmulas de tinta por chorro de tinta tipo grabado mediante rayos UV que contienen agentes endurecibles por rayos UV

La fórmula de tinta tipo grabado de la invención puede contener monómeros, oligómeros y fotoiniciadores que imparten una fijación rápida tras la impresión, al exponer la imagen impresa a una radiación UV. Estos componentes polimerizables por rayos UV se añaden a la fórmula de tinta tipo grabado tal como se describe a continuación. Esta fórmula de tinta puede contener únicamente los disolventes de evaporación lenta (puesto que la fijación se consigue mediante radiación UV. Uno de los problemas de imprimir sobre vidrio consiste en esparcir las gotas por el sustrato de vidrio. La combinación de disolventes de evaporación lenta y rápida puede resolver el problema. Sin embargo, el uso de un disolvente de evaporación rápida generalmente causa problemas de mantenimiento, debido al secado en la parte superior de la impresión. En el caso de preparación de tinta con agente endurecible por rayos UV, la exposición de las gotas impresas a la radiación impide que la tinta se disperse por el sustrato, eliminando con ello la necesidad de utilizar disolventes de evaporación rápida.

En la tinta normal de rayos UV toda composición es polimerizada mediante su exposición a rayos UV y se "solidifica". En las fórmulas de tinta tipo grabado de la presente invención los componentes polimerizables por rayos UV foman únicamente una fracción pequeña de todo el vehículo líquido. Esta pequeña fracción de materiales polimerizables por rayos UV causa la fijación inicial requerida de las gotas al sustrato tras su exposición a la luz UV. Durante la cocción, todos los componentes orgánicos, incluyendo los componentes polimerizables, son calcinados.

Alternativamente, el vehículo de tinta puede estar compuesto casi en su totalidad (o totalmente) de monómeros UV y materiales polimerizables por rayos UV y en la cocción a elevada temperatura todos los componentes orgánicos se queman, dejando una estructura porosa que imparte un efecto tipo grabado.

Procedimiento para la preparación de una fórmula de tinta tipo grabado:

Procedimiento opción 1:

El monómero y los fotoiniciadores se añadirán directamente a la tinta tipo grabado tal como se ha dispuesto antes en el ejemplo 1. La mezcla se agita mecánicamente hasta obtener su disolución completa. Se puede aplicar un ligero calentamiento para acelerar la disolución.

Procedimiento opción 2:

Los monómeros, oligómeros y los fotoiniciadores se añadían a los disolventes (vehículo líquido) de la tinta y se agitaban mecánicamente hasta obtener su disolución completa(o alternativamente los anteriores aditivos se utilizan como el vehículo líquido). Se añadían las fritas y el dispersante y se mezclaban durante 5 min en el Dispermat tras la adición de cada material. Los disolventes que contienen los aditivos UV se añadían luego y agitaban de nuevo en el Dispermat (30 min, 9000 rpm).

Las tintas resultantes se filtraban por el filtro de 1 micrómetro. No se observaba cambio significativo en el contenido de sólidos de la fórmula de tinta y el filtro no se obstruía.

Para la prueba inicial, las muestras se aplicaban sobre vidrio como gotas de 5 µl e inmediatamente se exponían a la luz UV (Cure spot, Adas Technologies) durante 1-20 segundos, causando la fijación rápida de la gota al sustrato de vidrio. La cocción final se llevaba a cabo en una estufa a 580-650°C durante 10 minutos. Se efectuaban otros ensayos haciendo chorrear la tinta a temperaturas de 25°C, 30°C, 35°C ó 45°C, donde las viscosidades de las tintas oscilan entre 10 y 25 cP.

La composición exacta y las propiedades de las tintas se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 3 - Fórmulas específicas de las tintas UV tipo grabado

Fórmula	Composición (% W)	Sólidos, %	Viscosidad, cP
Fórmula 10	Frita PJ-5337F-12,56 (pf. alto) Frita JFC001-49,50 (pf. bajo) Ciclohexanona - 9,05 Dowanol DB-4,52 DPM-6,66 Diacetato de propilenglicol - 4,52	38,18	17,4 (a 35°C)

	Efka 7500-1,36 BYK 358-0,51 Isobutanol- 0,91 Paraloid B-66 -0,91 Darocur TPO - 2,50 (fotoiniciador) Speedcure ITX - 1,00 (fotoiniciador) CN-550-6,00 (monómero)		
Fórmula 11	Frita PJ-5337F-5,50 (pf. alto) Frita JFC001-21,69 (pf. bajo) Dowanol DB-17,01 DPM-16,25 Efka 7500-2,77 BYK 358-0,54 Paraloid B-66 -0,82 Irgacure-819-2,99 (fotoiniciador) Speedcure ITX - 2,01 (fotoiniciador) SR-355-2,99 (monómero)	40,0	25,0 (a 35°C)

5 Para la preparación de la tinta tipo grabado polimerizable por rayos UV se utilizaba una composición de fritas de dos componentes. Dicha composición que contiene una frita de punto de fusión bajo y una frita de punto de fusión alto (porcentaje en peso 8:2) se aplicaba sobre vidrio en forma de revestimientos de 6, 12, 24, 40 o 60 µm mediante el K-Hand coater (Applicat LTD). Los modelos aplicados se exponían a la luz UV y se calcinaban en un horno a 600°C durante 10 minutos. Los mejores resultados se obtenían para los revestimientos de 6 y 12 µm.

10 Mientras que se ha mostrado y descrito esta invención haciendo referencia a las configuraciones preferidas de la misma, los expertos entenderán que pueden existir muchas alternativas, modificaciones y variaciones respecto a la misma sin salirse del ámbito de la invención. De acuerdo con ello, se pretende abarcar dichas alternativas, modificaciones y variaciones que se encuentran en el amplio ámbito de las reivindicaciones adjuntas

REIVINDICACIONES

1. Composición de tinta en chorro de tinta para la impresión sobre un sustrato de cerámica que comprende:
 5 (a) un vehículo líquido;
 (b) partículas submicra o submicrón de la composición de enlace que tienen un punto de fusión inferior a 600°C; y
 (c) partículas submicra que causan un efecto tipo grabado, siendo dichas partículas submicra un punto de fusión Zn
 elevado que contiene partículas de frita de vidrio, compuestas por SiO₂, ZnO, y B₂O₃, o bien una combinación de las
 mismas con partículas de óxido metálico, causando dichas partículas submicra un efecto tipo grabado que tiene un
 10 punto de fusión de al menos 50°C por encima del punto de fusión de dichas partículas submicra de la composición
 de enlace.
2. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 que se caracteriza por:
 (a) pasa a ser parte o componente integral del sustrato tras la exposición a temperaturas superiores al punto de
 15 fusión de dicha composición de enlace; y (b) logra un patrón o bien un efecto tipo grabado tras la cocción de dicho
 sustrato.
3. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 2 donde dicha exposición se realiza a temperaturas de
 600°C o inferiores.
- 20 4. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 para su uso en la impresión por chorro de tinta.
5. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 que tiene una viscosidad inferior a 50 cP a
 temperatura ambiente.
- 25 6. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 que tiene una viscosidad inferior a 25 cP a la
 temperatura del chorro.
7. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 donde dicho vehículo líquido es al menos un
 30 disolvente orgánico.
8. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 7 donde al menos un disolvente orgánico se elige
 entre PM (éter monometílico de propilenglicol), DPM (éter monometílico de dipropilenglicol), TPM (éter monometílico
 de tripropilenglicol), PnB (éter mono n-butílico de propilenglicol), DPnB (éter monobutílico de dipropilenglicol), TPnB
 (éter mono n-butílico de tripropilenglicol), PnP (éter monopropílico de propilenglicol), DPnP (éter mono propílico de
 35 dipropilenglicol), TPnB-H (éter butílico de propilenglicol), PMA (acetato de éter monometílico de propilenglicol),
 Dowanol DB (éter monobutílico de dietilenglicol), diacetato de propilenglicol (PGDA), éter butilglicol, ciclohexanona,
 acetato de éter butílico de etilenglicol, butanol, diacetato de propilenglicol, DPMA (acetato de éter metílico de
 dipropilenglicol), éter metílico de dipropilenglicol, DPnP éter n-propílico de dipropilenglicol), éter dimetílico de
 dipropilenglicol, acetoacetato de etilo o bien otros éteres de etilenglicol o bien propilenglicol; o una combinación de
 40 dos o más de los mismos.
9. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 donde el diámetro de dichas partículas submicra es
 inferior a 1 micra.
- 45 10. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 donde dicha composición de enlace que tiene un
 punto de fusión inferior a 600°C es una frita de vidrio que contiene Bi.
11. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 donde dicha composición de enlace es una frita de
 50 vidrio que contiene Bi compuesta por SiO₂, ZnO y B₂O₃.
12. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 11 donde el porcentaje en peso de SiO₂ en la frita de
 vidrio es del 10-70%.
13. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 11 donde el porcentaje en peso de Bi₂O₃ en la frita
 55 de vidrio es del 10-60%.
14. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 11 donde el porcentaje en peso de B₂O₃ en la frita de
 vidrio es del 3-50%.
- 60 15. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 donde dichas partículas de óxido metálico se eligen
 entre sílice, alúmina, ZnO, zirconio, SnO, Sb₂O₅, PbO y mezclas de las mismas.
16. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 donde la concentración de las partículas de óxido
 65 metálico se basa en el peso total de la composición y se encuentra en el intervalo del 0,1-5% en peso.

17. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 16 donde la concentración de dichas partículas de óxido metálico se encuentra en el intervalo del 0,1-3% en peso.
- 5 18. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 17 donde la concentración de dichas partículas de óxido metálico se encuentra en el intervalo del 0,2-2% en peso.
19. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 donde la concentración en peso de SiO₂ en la frita de vidrio es del 10-50%.
- 10 20. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 donde la concentración en peso de ZnO en la frita de vidrio es del 10-30%.
21. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 donde la concentración en peso de B₂O₃ en la frita de vidrio es del 3-50%.
- 15 22. Composición de tinta en chorro de tinta de cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el punto de fusión de dichas partículas de frita de alto punto de fusión es superior a 600°C.
- 20 23. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 22 donde el punto de fusión de dichas partículas de frita de alto punto de fusión es superior a 650°C.
24. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 22 donde el punto de fusión de dichas partículas de frita de alto punto de fusión es superior a 700°C.
- 25 25. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 1 donde dicho sustrato de cerámica es el vidrio.
26. Composición de tinta en chorro de tinta de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende un aglutinante polimérico orgánico.
- 30 27. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 26 donde el aglutinante polimérico orgánico se elige de las resinas acrílicas, de las resinas acrílicas carboxiladas, de la polivinilpirrolidona, polivinilbutiral, condensado de urea y aldehídos, resinas de polivinilo, butirato de acetato de celulosa y mezclas de los mismos.
- 35 28. Composición de tinta en chorro de tinta de cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde dicho vehículo líquido consiste básicamente en al menos un agente endurecible por rayos UV.
29. Composición de tinta en chorro de tinta de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende al menos un agente endurecible por rayos UV.
- 40 30. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 28 ó 29 donde el agente endurecible de la tinta se elige entre monómeros fotopolimerizables y oligómeros fotopolimerizables.
- 45 31. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 30 que comprende además al menos un fotoiniciador o fotosensibilizador.
32. Composición de tinta en chorro de tinta de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además al menos un aditivo.
- 50 33. Composición de tinta en chorro de tinta de la reivindicación 32 donde dicho aditivo se elige entre: agentes humectantes, dispersantes, antiespumantes, agentes que controlan la reología, agentes anticorrosivos, agentes de control de la evaporación, polímeros orgánicos como aglutinantes y agentes de fijación y mezclas de cualquiera de los mismos.
- 55 34. Proceso de impresión que comprende:
- (a) incorporar a una impresora de chorro de tinta una composición de tinta en chorro de tinta tal como se ha descrito en la presente invención;
- (b) imprimir dicha composición de tinta en un sustrato de cerámica;
- (c) calcinar el sustrato de cerámica a una temperatura por encima del punto de fusión de las partículas submicra de la composición de enlace y por debajo del punto de fusión de las partículas submicra que causan un efecto tipo grabado que da lugar a un modelo o imagen con un efecto tipo grabado.
- 60 35. Proceso de impresión de la reivindicación 34 donde dicha cocción se realiza a una temperatura de 600°C o inferior.
- 65

36. Proceso de impresión de las reivindicaciones 34 o 35 que comprende imprimir unas gotas en número variable en un lugar específico en el sustrato de cerámica, lo que da lugar a una distribución uniforme o no uniforme de las gotas de la composición de tinta sobre el sustrato de cerámica.
- 5 37. Proceso de impresión de la reivindicación 36 donde dichos números variables son iguales o distintos para cada ubicación en el sustrato.
38. Proceso de impresión de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un proceso aleatorio de filtración de datos bidimensionales o tridimensionales, para obtener un efecto tipo grabado.
- 10 39. Sustrato de cerámica impreso con un modelo o imagen que tiene un efecto tipo grabado, por medio del proceso de impresión de cualquiera de las reivindicaciones 34-38.