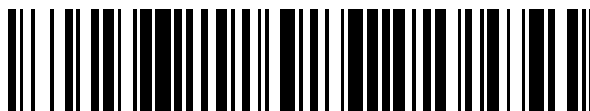


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 493 065**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/00** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2004 E 10162185 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.05.2014 EP 2233539**

54 Título: **Tinta para superficies cerámicas**

30 Prioridad:

**25.08.2003 US 497311 P**

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

**11.09.2014**

73 Titular/es:

**DIP TECH. LTD. (50.0%)  
17 Atir Yeda Industrial Park  
44643 Kfar Saba, IL y  
YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY,  
OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**MAGDASSI, SHLOMO;  
ERON, GERA;  
VINETSKY, YELENA y  
COHEN, MICHEL**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 493 065 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**

Tinta para superficies cerámicas.

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una tinta para impresión sobre superficies cerámicas, en especial vidrio, después de la impresión, la superficie se somete a calcinación (cocción) a temperaturas superiores a 600 °C.

**Antecedentes de la invención**

- Los materiales cerámicos son sustratos duros, frágiles, resistentes al calor y a la corrosión dando forma y luego calentando un mineral no metálico como una arcilla a una temperatura elevada. Esmaltes, porcelana y ladrillos son ejemplos de materiales que se producen moldeando o dando forma a minerales y cociéndolos a altas temperaturas.
- 10 Los productos de vidrio se producen típicamente fundiendo silicatos con óxido bórico, óxido de aluminio o pentóxido de fósforo a temperaturas elevadas. Tienen propiedades mecánicas y ópticas muy variables y solidifican del estado fundido sin cristalización en una forma transparente o translúcida. Como los objetos de vidrio en general son duros y frágiles, su falta de estructura cristalina los sitúan en la clase de sólidos amorfos. Los objetos de vidrio que pueden requerir gráficos impresos incluyen ventanas, espejos, utensilios de cocina, botellas, recipientes, etc.
- 15 Desde un punto de vista de la impresión, hay a disposición varios procedimientos para decorar vidrio y cerámicas con imágenes de alta calidad. Los procesos de impresión usados para imprimir vidrio y cerámica cuentan con una variedad de sistemas de tinta. Contrariamente a las tintas de sublimación, la mayoría de las tintas pertenecen a una de dos familias: orgánicas e inorgánicas.
- 20 Las tintas orgánicas se usan típicamente en serigrafía, impresión de chorro de tinta y tampografía y consisten en pigmentos orgánicos y resinas junto con otras químicas que se curan con el paso del tiempo y dependen la temperatura o cualquier otra forma de energía para crear una unión con el sustrato. Las tintas orgánicas más efectivas se producen como sistemas de dos componentes o de dos partes. Estas tintas contienen en general resinas capaces de polimerización que se mezclan con catalizadores para iniciar la polimerización. El calentamiento de los productos hasta una temperatura de aproximadamente 200 °C después de imprimirlos puede acelerar el proceso de curado y mejorar la adhesión. Además, esta exposición al calor mejorará típicamente la resistencia mecánica y química de la impresión. Después de imprimir, las películas de tinta orgánica requerirán al menos 48 horas para polimerizarse, a menos que se aplique calor.
- 25 Las tintas inorgánicas emplean pigmentos a base de minerales y materiales que, una vez impresos, deben ser calentados y fundidos a temperaturas elevadas para combinarse con la superficie del sustrato y forman una unión permanente.
- 30 Los colores cerámicos, tal como se denominan las tintas inorgánicas cerámicas, son una mezcla de pigmentos (óxidos y sales de metal) y partículas vidrio finamente molidas, llamadas frita. Estos materiales se funden en el sustrato calcinándolos (“cociéndolos”) a temperaturas de entre 600-1450 °C. Las temperaturas de cocción variarán según la estructura del color, la naturaleza del sustrato y otros criterios de aplicación, pero en todos los casos, las temperaturas deben ser controladas cuidadosamente para lograr colores específicos después de la cocción.
- 35 Se usan estas temperaturas de cocción altas porque los componentes de colores cerámicos necesitan fundirse, de modo que se pueden fundir en la superficie cerámica sobre la que se imprimen. Mientras que estas tintas se denominan típicamente “inorgánicas”, también pueden contener pequeñas cantidades de material orgánico. Los componentes orgánicos son los materiales en los que el pigmento y la frita se suspenden para crear una tinta de impresión. Estos materiales orgánicos, que son oleosos por naturaleza, se diseñan para arder rápidamente durante la cocción, sin afectar la calidad de impresión y el color final.
- 40 Las tintas inorgánicas vienen en diversas formas. Ellas incluyen formulaciones en color para procesos de serigrafía y tampografía, variedades termoplásticas y tintas de transferencia total. Tanto el sistema de serigrafía como la transferencia total se conocen como tintas de “colores fríos”, lo cual significa que no necesitan ser calentadas para ser imprimibles, mientras que las tintas termoplásticas deben calentarse antes de que puedan aplicarse al sustrato.
- 45 Los sistemas de tintas termoplásticas son cerosos a temperatura ambiente y deben calentarse para imprimir. Para la tampografía, el tintero, la placa y ocasionalmente la almohadilla se mantienen a una temperatura de aproximadamente (60 °C). Cuando la almohadilla que lleva la tinta entra en contacto con el objeto frío por imprimir, la tinta se enfría y se pega al objeto.
- 50 Cuando se serigrafía con tintas termoplásticas, la malla se fabrica de acero inoxidable y se hace pasar una corriente eléctrica. Esto calienta la malla y funde la tinta, que luego fluye a través de la malla y se solidifica cuando entra en contacto con la cerámica o el vidrio fríos. El control del flujo de corriente es crítico porque demasiada cantidad sobrecalentará el color y quemará la malla.

Mientras que la impresión sobre superficies cerámicas con tintas orgánicas se pueden obtener por serigrafía mecánica, tampografía o impresión digital, las tintas cerámicas comerciales son difíciles de usar en impresión de chorro de tinta, porque tienen típicamente una viscosidad mayor a la requerida para la impresión de chorro de tinta (aproximadamente 20-40 cps) y la frita de vidrio contenida en ellas, que está en el rango de tamaño del micrómetro, tiende a sedimentarse y también obstruye los inyectores en la placa perforada de la que se expulsa la tinta durante la impresión de chorro de tinta.

Sería muy deseable usar impresión de chorro de tinta sobre las superficies cerámicas con pigmentos cerámicos, en vez de los procedimientos corrientemente usados de serigrafía mecánica o tampografía. La conversión a impresión digital puede tener las siguientes ventajas: reducción de costos implicados en el almacenamiento de serigrafía o dispositivos de transferencia debido a almacenamiento digital de los patrones deseados en lugar de almacenamiento físico; reducción de costos para impresión de bajo valor que pueden ser prohibitivos en la impresión serigráfica; mayor facilidad y versatilidad de cambio de un diseño a otro, capacidad de utilización de impresión de borde a borde.

Hasta ahora fallaron los intentos en la impresión de colores cerámicos con el proceso de chorro de tinta y, así, de hacer disponible el proceso de chorro de tinta para decorar los artículos de cerámica tales como vidrio, esmalte y porcelana, debido a la pronunciada tendencia de los polvos de color específicamente pesados y gruesos a formar sedimentos. La gravedad específica de los colores de esmaltado y vidriado va de 3,5 a 6,0 kg/1 y la fineza media del grano de esos productos va de 3 a 5  $\mu\text{m}$ . Esos productos se sedimentan de suspensiones acuosas o alcohólicas que tienen la viscosidad del procesamiento de chorro de tinta convencional en el lapso que va desde unos pocos segundos hasta el 50% en algunos casos. Estas suspensiones llevarían rápidamente a bloquear los inyectores de impresión y toda la impresora de chorro de tinta. Las pastas de color líquidas que tienen una viscosidad sustancialmente mayor, por ejemplo, 5000 mPa·s, como las que se usan en la serigrafía para decorar vidrio, no serán apropiadas para imprimir con chorro de tinta porque la viscosidad es mucho mayor para las impresoras de chorro de tinta presentes en la actualidad.

La patente US N.º 6.357.868, incorporada en la presente memoria por referencia, revela un procedimiento para decorar cerámicas por tecnología de chorro de tinta, usando pigmentos inorgánicos y frita de vidrio presentes en un medio termoplástico que tiene un punto de fusión de al menos 30 °C (como cera). El medio, que es sólido en condiciones de almacenamiento, elimina la sedimentación de los pigmentos inorgánicos. La tinta se funde justo antes de ser usada por un cabezal de impresora de chorro de tinta calentable.

De acuerdo con dicha patente, la sedimentación se elimina usando un medio termoplástico que se solidifica de inmediato.

La patente EP 1.223.201, incorporada en la presente memoria por referencia, revela una tinta para imprimir sobre sustratos termorresistentes que comprenden pigmento, agentes vítreos fusibles con partículas inferiores a 10  $\mu$  y un portador. El portador de acuerdo con esta patente también es termoplástico con un alto punto de fusión para cambio de fase de la tinta. Tal tinta, que es sólida a temperatura ambiente, necesita ser calentada antes de imprimir.

La tinta que es sólida a temperatura ambiente y que debe ser calentada en el cabezal de chorro de tinta antes de imprimir es incómoda para manejar, cargar y requiere de un equipamiento especial para la impresión real. Si la tinta es líquida a temperatura ambiente, el rendimiento y la manutención de la impresora serán mucho mejores.

El documento WO 2005/013337 A2 proporciona nanopartículas que tienen una región de superficie de óxido metálico u óxido semiconductor y una región de núcleo metálico o semiconductor. Las nanopartículas se forman moliendo un material a granel hasta reducirlo a polvo y a continuación se ataca químicamente el polvo en una solución hasta una dimensión de nanopartícula deseada.

El documento US 2003/026957 A1 se refiere a un elemento de transferencia de imágenes que es capaz de formar una imagen multicolor sobre una variedad de sustratos por impresión por transferencia no directa.

El documento FR2 735 461 A1 describe un compuesto de la fórmula  $A(M, Tb)O_3$ , en donde A es uno o varios metales alcalinotérreos y M es Sn o Ti y en donde M y Tb están presentes en solución sólida. Las partículas del compuesto se pueden usar como pigmento de color en especial en plásticos, pinturas, lacas, gomas, papel, tinta, productos cosméticos, ligantes minerales y recubrimientos en capas) y, cuando se recubren con una capa de óxido transparente (esp. de sílice, alúmina, zirconia, etc.), como pigmento de color en esmaltes cerámicos.

El documento WO 94/22966 A1 se refiere a una composición que modifica la luz que comprende un pigmento de color y un componente acondicionador de la luz, que es un pigmento gris caracterizado por tener la capacidad de absorber luz y reflejar al menos parte de la luz absorbida.

El documento EP 0 944 097 A1 proporciona un pigmento electroconductor de colores claros que comprende un sustrato con un revestimiento conductor de óxido de estaño dopado con fósforo (P) y/o flúor (F). El pigmento se puede usar para pigmentar barnices, tintas de impresión, plásticos y esmaltes para materiales cerámicos y el vidrio con este pigmento.

**Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de tinta para imprimir sobre un sustrato cerámico, para fundir sobre el sustrato después de cocer, la tinta se caracteriza por las características expuestas en las reivindicaciones anexas.

5 El "sustrato que forma la composición ligante" (ver más abajo) que comprende nanopartículas de sílice se puede imprimir para producir un "patrón no coloreado", por ejemplo, para proveer el vidrio con un patrón en bruto, un patrón opaco "mate", deseado a veces con fines estéticos o funcionales sobre vidrio (para evitar la colisión accidental de pasajeros con puertas de vidrio).

10 En una forma de realización preferida, la tinta de la invención comprende también pigmentos que mantienen sus propiedades ópticas (color, absorbancia, etc.) incluso después de cocer, lo que produce un patrón coloreado después de imprimir.

15 De esta manera, en una forma de realización preferida, la presente invención provee una composición de tinta como se define en las reivindicaciones para imprimir sobre un sustrato cerámico, para fundir sobre el sustrato después de cocer tal, que comprende partículas de pigmento inorgánico termorresistente que tiene una dimensión media inferior a 1,2 micrómetros:

La expresión "sustrato cerámico" se refiere a un sustrato no metálico inorgánico procesado o usado a alta temperatura. Este incluye superficies tales como vidrio para ventanas de edificios, autos, aparatos eléctricos tales como hornos, etc., superficies cerámicas tales como las formadas por minerales arcillosos como azulejos, Proclaim, esmalte y otros materiales cerámicos.

20 Con preferencia, el sustrato cerámico es vidrio.

La tinta de la invención es del tipo para fundir en el sustrato después de cocer, de modo que se vuelve parte integral del sustrato, en especial vidrio. La integración puede ser a los fines de crear un "patrón no coloreado" (patrón opaco o áspero) o un "patrón coloreado".

25 La integración de la tinta en el sustrato (vidrio) para proporcionar un patrón coloreado se puede requerir, por ejemplo, en parabrisas de vehículos y ventanas que tienen un marco pintado fino alrededor de sus partes superiores que protege la cola que sujeta la ventana al auto de la irradiación UV y decora el parabrisas. Esta tinta debe ser termorresistente, resistente a los rayones, de modo que se ha de volver parte integral del vidrio.

30 En arquitectura, muchas veces, la ventana para uso interno y externo debe tener propiedades termorresistentes por razones de seguridad y los patrones decorativos presentes en ella deben ser parte integral de la ventana, de modo de ser duradera.

Diversos aparatos eléctricos, tales como ventanas de hornos de microondas, hornos y refrigeradores, tienen muchas veces diseños, decorativos o funcionales, que necesitan demostrar una durabilidad a altas temperaturas, típicamente una resistencia a temperaturas superiores a 600 °C. Nuevamente, tales ventanas necesitan tener un diseño fusionado con el vidrio.

35 La integración de la tinta sin pigmento en una superficie para proporcionar un patrón no coloreado se puede usar en especial en la arquitectura para proveer diseños burdos, opacos o "mates" o superficies sobre ventanas o puertas de vidrio tanto por razones estéticas como para evitar colisiones accidentales.

40 Finalmente, otros diseños de vidrios necesitan mostrar una resistencia a condiciones rigurosas tales como calor, resistencia a imbibición en ácido sulfúrico caliente, soluciones de hidróxido de sodio, etc. y diseños allí presentes contienen un pigmento fundido al vidrio y se integran con él.

La tinta de la presente invención está concebida para esos fines.

45 La tinta se define por diversas características. Tiene una viscosidad que permite que sea impresa por medio de impresión a chorro de tinta, típicamente una viscosidad a temperatura de chorro (la temperatura presente en el cabezal de impresión de tinta durante la impresión) impresión inferior a 20 cps, con mayor preferencia, a menos de 15 cps, con máxima preferencia, entre 10 y 13 cps.

La expresión "temperatura de chorro" se refiere a la temperatura de la tinta en el cabezal de impresión y es típicamente de 30-60 °C, con preferencia 35-45 °C.

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

50 Cuando la tinta también comprende partículas de pigmento para proporcionar un diseño en color, la tinta deberá mantener sus propiedades ópticas después de exponer a temperaturas superiores a 500°, con preferencia después de exposiciones a temperaturas superiores a 580°, con máxima preferencia, después de exponer a una temperatura

superior a 600°. Las “propiedades ópticas” que se deberían mantener se seleccionan de color, densidad óptica, bloqueo de UV, brillo, etc. Esto significa que los pigmentos usados de acuerdo con estas formas de realización no pierden sus propiedades ópticas después de la cocción.

5 La tinta de la presente invención se vuelve parte integral del sustrato cuando el sustrato y la tinta se exponen a temperaturas superiores a 500°, con preferencia superiores a 550°, con máxima preferencia, superiores a 600°. Con preferencia, la tinta de la presente invención se puede integrar con el sustrato a una temperatura inferior a 700°, tal como se explicará a continuación en la presente memoria.

10 La expresión “se vuelve parte integral” significa que la tinta se sinteriza, se funde o se derrite para volverse inseparable de la superficie superior del sustrato cerámico-de vidrio, de modo que no se pueda rayar después de pruebas de abrasión física o química convencional, no se separe de la superficie después de calentamiento o exposición a sustancias como soluciones de ácido fuerte.

A continuación, cuando se mencionan los tamaños de partículas, el número se refiere al tamaño medio de las partículas.

15 La composición de tinta de acuerdo con el aspecto “que contiene pigmento” (para producir un diseño de color) de la presente invención comprende esencialmente partículas submicrométricas de pigmento inorgánico termorresistente. Con preferencia, el tamaño medio de los pigmentos inorgánicos es inferior a 1,2  $\mu$ , con preferencia inferior a 0,9  $\mu$ , con mayor preferencia, inferior a 0,7  $\mu$ , con máxima preferencia, el tamaño medio del pigmento inorgánico es inferior a 550 nanómetros (0,55  $\mu$ ). Con preferencia, cuando el color del pigmento es blanco, el tamaño medio del pigmento está entre 0,17 y 0,25  $\mu$ .

20 La expresión “pigmento inorgánico” se refiere a un pigmento que es al menos parcialmente inorgánico. En una forma de realización preferida, los pigmentos inorgánicos son óxidos de metal que están presentes a priori en una forma apropiada para brindar las propiedades ópticas deseadas y no necesitan oxidarse in situ sobre el sustrato durante la cocción para proporcionar estas propiedades. Sin embargo, en otras opciones, los pigmentos pueden ser organometálicos que, después de cocer sus partes orgánicas, se queman y los constituyentes metálicos se oxidan para formar óxidos metálicos. Los pigmentos orgánicos también se pueden producir usando otros compuestos que comprenden elementos metálicos que, después de arder, se oxidan para formar óxido metálico de color.

30 Se pueden usar diversos óxidos metálicos tales como óxido de cromo, óxido de cobre, óxidos mixtos de óxido de  $\text{CuCr}_2\text{O}_3$  (para el color negro), dióxido de titanio (para el color blanco), óxido de hierro rojo (pigmento rojo 101), rutilo amarillo de níquel, antimonio y titanio (pigmento amarillo 53), espinel azul de aluminato de cobalto (pigmento azul 28), etc.

El término “termorresistente” en el contexto del pigmento inorgánico se refiere al hecho de que el pigmento no se quema completamente durante el proceso de cocción del sustrato (a pesar de que parte de él se puede quemar como en la composición organometálica) y algunas de sus propiedades ópticas tal como se describió con anterioridad (color, densidad óptica, absorbancia UV, brillo, etc.) se mantienen después de la cocción.

35 El vehículo líquido a temperatura ambiente de 15-28 °C está compuesto por al menos una solución basada en agua.

Finalmente, la tinta también comprende partículas submicrométricas de un compuesto que es denominado “composición ligante”, donde este término hace referencia a una composición (puede comprender una mezcla de diversos compuestos diferentes) que, después de la cocción, se sinteriza y se funde con el sustrato cerámico (vidrio), volviéndose parte integral.

40 La composición ligante comprende nanopartículas de sílice.. Típicamente, en la formulación de tinta final, la concentración (p/p) de los componentes sólidos (pigmentos inorgánicos junto con la composición ligante {partículas de sílice} al portador líquido (a base de agua) es del 10 al 60%, con preferencia del 25 al 50% con máxima preferencia, de aproximadamente el 45%.

45 Típicamente, la concentración (p/p), en el contenido sólido de la tinta (sin el vehículo), del pigmento inorgánico termorresistente a la composición ligante (nanopartículas de sílice) es de 1 a 3, con preferencia de 1 a 2,5, con máxima preferencia, de 1 a 2. Esta relación depende de las propiedades requeridas del sustrato cocido, como densidad óptica.

50 De preferencia, la tinta también comprende al menos un agente dispersante y/o agente humectante, tales como Bykumen (solución de un poliéster de ácido policarboxílico ácido insaturado de bajo peso molecular y White spirit/isobutanol = 2/1), Disperbyk-166 (solución de un copolímero de bloque de alto peso molecular con grupos afines de pigmento y acetato de metoxipropilo/acetato de butilo = 1/4), Disperbyk-164 (solución de un copolímero de bloque de alto peso molecular con grupos afines de pigmento y acetato de butilo), Disperbyk-130 (solución de poliaminamidas de ácidos policarboxílicos insaturados y alquilbenceno/butilglicol = 5/1), Disperbyk-182 (solución de un copolímero de bloque de alto peso molecular con grupos afines de pigmento y acetato de metoxipropilo/metoxi-propoxipropanol/acetato de butilo = 4/4/4), Disperbyk-163 (solución de copolímero de bloque de alto peso molecular con grupos afines de pigmento, en xileno/acetato de butilo/acetato de metoxipropilo 3/1/1); Disperbyk-161 (solución

de un copolímero de bloque de alto peso molecular con grupos afines de pigmento y acetato de metoxipropilo/acetato de butilo = 6/1), Disperbyk-101 (solución de una sal de poliaminamidas de cadena larga, ésteres de ácidos polares y alcohol mineral/butilglicol = 8/1), Disperbyk-160 (solución de un copolímero de bloque de alto peso molecular con grupos afines de pigmento y xileno/acetato de butilo = 6/1), BYK-P-104 (solución de un polímero de ácido policarboxílico insaturado de bajo peso molecular y xileno/diisobutilcetona = 9/1), BYK-P-104 S (solución de un polímero de ácido policarboxílico insaturado de bajo peso molecular con un copolímero de polisiloxano y xileno/diisobutilcetona = 9/1), Disperbyk-180 (sal de alquilolamonio 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-348 (poli-dimetil-siloxano modificado con poliéter), BYK-346 (solución de un poli-dimetil-siloxano modificado con poliéster en dipropilenglicolmonometiléter), BYK-381 (solución de un copolímero poliacrílico y dipropilenglicolmonometiléter) (Chemie-BYK, Alemania), BYK-306 (solución de un poli-dimetil-siloxano modificado con poliéter y xileno/monofenilglicol + 7/2), BYK-358N (solución de copolímero de poliacrilato y alquilbencenos), BYK-333 (poli-dimetil-siloxano modificado con poliéter), Tego Dispers 650 (poliéter modificado especial con grupos afines de pigmento), Tego Dispers 652 (concentrado de un derivado de ácido graso), Tego Dispers 710 (solución de un copolímero de uretano básico) (TegoChemie Service, Alemania), Solsperse 43000 (dispersante polimérico al 50% en agua), Solsperse 40000 (dispersante polimérico al 84% en agua con dietanolamina) (Avecia, Reino Unido). Por lo que respeta a estos dispersantes son apropiados para formulaciones de chorro de tinta a base de agua.

La tinta, de acuerdo con la invención, puede comprender componentes adicionales típicamente seleccionados de agentes reticulantes, agentes dispersantes, antiespumantes, humectantes, agentes de control reológico, polímeros orgánicos como ligantes y agentes de fijación que proveen "fuerza verde" (tales como poliacrilatos o polivinilpirrolidona, PVP), agentes anticorrosivos, agentes coalescentes, agentes de control del pH y biocidas.

De acuerdo con la invención el vehículo es agua con varios aditivos, que se usan para la preparación de formulaciones de chorro de tinta basadas en agua, tales como agentes humidificadores, humectantes, polímeros, cosolventes y/o conservantes.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el vehículo es agua, y las composiciones ligantes son nanopartículas de sílice, junto con al menos un ligante orgánico tal como un polímero orgánico. El propósito del polímero orgánico es causar la unión inicial de la tinta con el sustrato, para de este modo mantener la tinta en su sitio antes de la cocción (cuando el polímero orgánico es quemado). Los polímeros orgánicos apropiados son aquellos que tienen una buena solubilidad en agua o que se dispersan en agua en partículas submicrónicas, y que mantienen la viscosidad en el intervalo apropiado, y conducen a la unión inicial del patrón impreso en el sustrato de vidrio.

Tales polímeros pueden ser PVP (polivinilpirrolidona) (Sigma, USA), Joncryl-95 (dispersión acrílica coloidal), Joncryl-142 Joncryl SCX-661 (emulsiones de polímeros acrílicos), Joncryl-8003 (Emulsión de copolímeros duros), Joncryl SCX-8082 (solución al 30% de resina acrílica dura en amoniaco), Joncryl-8087 (solución al 50% de resina acrílica de bajo peso molecular en amoniaco e isopropanol), Joncryl-89 (emulsión de copolímeros acrílicos de estireno) (S.C. Johnson Polymer, Países Bajos).

El término "*nanopartículas de sílice*" se refiere a tipos comerciales de partículas coloidales de sílice dispersadas en un medio acuoso (por ejemplo las dispersiones Ludox™ (DuPont Company, Estados Unidos).

Mientras que las nanopartículas de sílice y los ligantes orgánicos son suficientes para la formación de tinta que puede se puede fundir con el sustrato después de la cocción, la temperaturas reales necesarias para tal fusión son elevadas. Con el fin de reducir las temperaturas necesarias para sinterizar "fundir" o "derretir" nanopartículas de sílice, se añaden aditivos hidrosolubles inorgánicos a la tinta de manera que la sinterización se pueda llevar a cabo a temperaturas inferiores a 700°C. Estos aditivos son compuestos que permiten una unión óptima seleccionada a partir de ácido bórico (May and Baker, Inglaterra), Perborato sódico (Aldrich, Estados Unidos), tetraborato decahidrato de sodio (BDH, Inglaterra) u octaborato tetrahidrato de disodio (Borax, Estados Unidos).

Se ha de notar que la tinta se puede usar sin un pigmento para proporcionar un diseño no coloreado (diseño burdo u opaco/mate) o bien se puede usar junto con un pigmento para proporcionar un diseño de color.

A fin de comprender la invención y ver cómo se lleva a cabo en la práctica, se describirá ahora una forma de realización preferida, únicamente de modo de ejemplos no limitativos.

## Descripción detallada de la invención

### Pigmentos

Cuando la tinta de la presente invención está concebida para que produzca un diseño coloreado, contiene pigmentos inorgánicos termorresistentes que tienen un tamaño medio inferior a 1,2 micrómetros. A pesar de que, en esta invención, describimos una tinta negra, la invención se puede aplicar con facilidad a pigmentos que tienen otros colores. Estos pigmentos inorgánicos pueden ser óxidos de metales tales como óxido de cromo, óxido de cobre u óxidos mixtos de  $\text{CuCr}_2\text{O}_3$  (para el color negro), dióxido de titanio (para el color blanco), óxido de hierro rojo (para el

- color rojo), rutilo amarillo de níquel, antimonio y titanio (para el color amarillo), espinel azul de cobalto y aluminio (para el color azul), etc. Una característica importante de los pigmentos, a fin de ser apropiados para la impresión a chorro de tinta, es el requerimiento de un tamaño muy pequeño de pigmento. Los pigmentos cerámicos convencionales, que se usan actualmente para la serigrafía o la tampografía, están en el rango de tamaño micrométrico (como, por ejemplo, los mencionados en el documento EP 1.223.201 que son de 10  $\mu$ ), que es inaceptable para impresión a chorro de tinta. En consecuencia, el tamaño medio de pigmento requerido inferior a aproximadamente un micrómetro (más precisamente, inferior a aproximadamente 1,2 micrones), con preferencia inferior a 0,9  $\mu$ , con mayor preferencia, inferior a 0,7  $\mu$ , con máxima preferencia, inferior a 0,55  $\mu$ , se pueden obtener por molienda y trituración de los pigmentos de tamaño micrónico (por medio de instrumentos apropiados tales como molino a bolas, harina en perlas, molino a chorro, etc.) o sintetizando el pigmento en condiciones que dan partículas submicrométricas (tales como precipitación de solución, hidrólisis forzada, a partir de alcóxidos metálicos, reacción en fase gaseosa, etc.). Se debe enfatizar que, en todos los tipos de tinta de chorro para tintas de vidrio descritos en esta invención, el pigmento debería proveer, después de imprimir y cocer a alta temperatura, propiedades ópticas apropiadas como densidad óptica, bloqueo de UV, brillo, etc.
- El pigmento también puede ser un material organometálico, en donde, después de cocer, el constituyente orgánico se quema y el constituyente metálico se oxida para formar óxidos metálicos. De modo alternativo, los colores se pueden producir usando compuestos que contienen elementos metálicos que, tras arder, se oxidan para formar óxidos metálicos de color. La tinta resultante puede ser de cualquier color, con preferencia negro, ciano, magenta, amarillo o blanco, o una variación de los anteriores.
- La selección apropiada de la relación entre la concentración del pigmento y el sustrato que forma la composición ligante del pigmento en la tinta y la distribución del tamaño de partícula de la tinta puede lograr estas propiedades ópticas.

#### Tinta de inyección de tintas para vidrio a base de agua

##### 25 1.- General

Este tipo de tinta contiene como vehículo líquido principalmente agua, y como composición ligante una mezcla de material de formación de vidrio y un polímero orgánico. El material de formación de vidrio descrito en esta invención está basado en nanopartículas de sílice (dimensión inferior a 60 nanómetros), materiales hidrosolubles que causan una reducción en la temperatura de sinterización de las nanopartículas de sílice, y ligantes orgánicos opcionales que conducen a la unión inicial con el sustrato de vidrio. Estas composiciones causan una reducción significativa en la temperatura de sinterización de la sílice, permitiendo de este modo una buena adhesión y formación de vidrio por las partículas de sílice, a temperatura no superiores a 580°C. Cabe señalar que el punto de fusión de las partículas grandes de sílice es de aproximadamente 1.700°C, una temperatura que no permite su uso como ligante en sustratos de vidrio, porque el vidrio no será sólido a esa temperatura. Por lo tanto existe una necesidad de usar sílice en forma de nanopartículas, que en presencia de aditivos apropiados podrán sinterizar y unirse al vidrio, a una temperatura inferior a 1700°C. El posible uso de las nanopartículas de sílice soluciona la necesidad de moler la frita para obtener la dimensión requerida de los materiales de formación de vidrio. La presente invención proporciona de este modo un procedimiento simple y composiciones para preparar tintas para vidrio de baja viscosidad, termorresistentes y resistente a los productos químicos, que tienen solo materiales hidrosolubles junto con nanopartículas y polímeros orgánicos. Este tipo de tintas es especialmente apropiado para la impresión de chorro de tinta, debido a la baja viscosidad y la dimensión reducida de las partículas

##### 2.- Procedimiento de preparación - General

El procedimiento de preparación de la tinta basada en agua es muy simple: solo es necesario mezcla los componentes para obtener tintas homogéneas estables.

Más específicamente, el ligante de formación de vidrio se basa en dispersiones de sílice disponibles comercialmente, tales como le Ludox™, producido por Du Pont. Ludox es la marca comercial de nanopartículas de sílice dispersadas en un medio acuoso (Du Pont, Estados Unidos). Las dispersiones de Ludox contienen el 30-50% de nanopartículas de sílice con un tamaño entre y 22 nm. Hay partículas de sílice aniónicas o catiónicas, modificadas o no modificadas con o sin estabilizadores poliméricos.

En general, se halló que aplicando las dispersiones Ludox™ sobre vidrio, seguido de la cocción a temperaturas inferiores a 650°C, todas las dispersiones Ludox™ que se probaron, no formaron una película vítrea sobre el sustrato de vidrio, y no hubo adhesión al sustrato de vidrio y se pudieron pelar con facilidad aunque probablemente a mayor temperatura de sinterización se hubiese conseguido la integración. Por lo tanto era evidente que la temperatura de sinterización de las nanopartículas de sílice debería reducirse.

De acuerdo con la invención, se ha encontrado que es posible disolver en la dispersión Ludox™ electrolitos

específicos, que en presencia de polímeros orgánicos, podrían unirse fuertemente a una superficie de vidrio, proporcionando una resistencia química los ácidos y a las bases.

5 Los polímeros orgánicos (sistema hidrosoluble o coloidal) tal como PVP (polivinilpirrolidona, PM = 10.000, Sigma, Estados Unidos), o varios tipos de látex de estireno o acrílico, Johnson Polymers, Países Bajos) y los aditivos inorgánicos hidrosolubles deberían ser seleccionados con cuidado, para obtener un rendimiento óptimo del ligante de vidrio. Los compuestos que permiten una unión óptima son compuestos que contienen boro (B), fosfatos, silicatos de sodio, etc. Más específicamente, se ha encontrado que el perborato de sodio, perborato de sodio sin ácido bórico, fosfato de aluminio, octaborato tetrahidrato de disodio ("polybo", Borax, Estados Unidos) son capaces de reducir la temperatura de sinterización de las nanopartículas de sílice y mejorar su adhesión y fusión con el sustrato de vidrio. 10 Todas estas composiciones producen líquidos de baja viscosidad, sin formación de gel o separación de fase durante un largo tiempo. Estos hallazgos hacen que las composiciones que los contienen sean muy apropiadas para su uso como nuevos ligantes para tinta de chorro de vidrio para vidrio. Por lo tanto, se pudieron usar tales composiciones como el componente gigante en la tinta de chorro de tinta para vidrio basada en agua.

### 3 Formulaciones basadas en agua

15

#### 3.1.- Formulación con Joncryl-95 (SiO<sub>3</sub> al 5,1% como sólidos) sin pigmento

	Peso de solución, g	Peso de sólido en la solución, g
Ludox TMA	1,00	0,34
Solución. de perborato tetrahidrato de sodio (1,6%)	4,03	0,065
Joncryl – 95 (completo)	0,28	0,084
Glicerol	0,33	0,33
Dowanol DB (completo)	1,00	1,00
BYK-384 (completo)	0,0053	0,0053

#### 3.2 Formulación con PVP (SiO<sub>2</sub> al 4,99% como sólidos) sin pigmento

	Peso de solución, g	Peso de sólido en la solución, g
Ludox TMA	1,00	0,34
Solución. de perborato tetrahidrato de sodio (1,6%)	3,62	0,058
Solución de PVP (30%)	0,83	0,25
Glicerol	0,34	0,34
Dowanol DB	1,02	1,02
BYK-384	0,0068	0,0068

#### 20 Procedimiento de preparación

Añadir Joncryl-95 (Johnson Polymer, Países Bajos) o PVP a una solución de perborato de sodio y mezclar con un agitador durante 5 minutos. A continuación, añadir glicerol (J.T. Baker, Estados Unidos), Dowanol DB y solución de Ludox mezclando durante 5 minutos después de cada adición. El BYK-384 se añade en último lugar y se mezcla de nuevo durante 5 minutos.

25



3.3 Formulación con PVP y fosfato de aluminio ( $\text{SiO}_2$  al 9,2% como sólidos) sin pigmento

	Peso de solución, g	Peso de sólido en la solución, g
Ludox TMA	1,00	0,34
Solución de PVP (15,0%)	1,67	0,25
Solución de fosfato de aluminio	0,30	0,15
Glicerol	0,37	0,37
Dowanol DB	0,37	0,37
BYK-384	0,0037	0,0037

Procedimiento de preparación

- 5 Añadir Glicerol y Dowanol DB a la solución de PVP y mezclar con el agitador durante 5 minutos después de cada adición de material. A continuación añadir Ludox y mezclar de nuevo durante 5 minutos. La solución de fosfato de aluminio (Johnson Matthey, Países Bajos) se añadió después del Ludox mientras se agitaba. El BYK-384 se añadió en último lugar y se mezcló de nuevo (5 minutos). Cabe señalar que estas formulaciones "sin pigmento" se pueden usar para producir un diseño sin color (burdo, opaco mate).

3.4.- Formulación con Joncryl y ácido bórico ( $\text{SiO}_2$  al 12,7% como sólidos) sin pigmento

	Peso de solución, g	Peso de sólido en la solución, g
Ludox TMA	1,00	0,34
Solución de perborato tetrahidrato de sodio (1,6%)	1,00	0,016
Ácido bórico	0,24	0,024
Joncryl-95	0,28	0,084
Glicerol	0,17	0,17
Dowanol DB	0,52	0,52
BYK-384	0,0034	0,0034

10

3.5.- Formulación con Polybor ( $\text{SiO}_2$  al 14,4% como sólidos) sin pigmento

	Peso de solución, g	Peso de sólido en la solución, g
Ludox AM 30	12	3,6
Solución de octaborato tetrahidrato de disodio (15%)	1,8	0,27
Glicerol	5	5
1 metil 2-pirrolidona	1	1

Procedimiento de preparación

Añadir Glicerol a la solución de octaborato tetrahidrato de disodio y mezclar con el agitador durante 5 minutos. A continuación añadir Ludox y mezclar de nuevo durante 5 minutos, añadir 1 metil 2 pirrolidona (Aldrich, Estados Unidos) y mezclar durante 5 minutos.

5 3.6.- Pruebas

10 Todas las muestras se aplicaron sobre vidrio como una gota de 5 µl y se cocieron en un horno a 580-6050°C durante 10 minutos. El revestimiento resultante era resistente a los rasguños, y resiste el remojo en un ácido y una base, en una procedimiento de prueba similar al tintas para vidrio de fritas basadas en disolvente descritas para las composiciones de tinta reivindicadas en el documento EP 1 658 342, en las que se probó la resistencia química por inmersión en soluciones de ácido sulfúrico a 80°C, durante 4 horas, y la solución de NaOH durante una noche.

Asimismo la muestra se filtró a través de un filtro de 0,45 µm, y a continuación fue impresa por una impresora Lexmark z602. El díselo resultante tuvo una buena adhesión a un portabojetos de vidrio, después de su calentamiento a 580°C durante 10 minutos.

4.- Adición de pimento.

15 Después de tener los ligantes de vidrio acuoso, fue posible preparar tintas de chorro de tinta para vidrio, con simplemente mezclar pigmentos o una dispersión de pigmentos con el ligante de formación de vidrio. Cabe señalar que el ligante acuoso de vidrio está compuesto, según la presente invención, por nanopartículas de sílice, agua, aditivos inorgánicos que reducen la temperatura de sinterización de las nanopartículas de sílice, y opcionalmente un ligante orgánico que proporciona la unión inicial a baja temperatura.

20 4.1.- Formulación (con 15% en peso de pigmento de la formulación) con Joncryn-95 (ligante orgánico) (SiO<sub>2</sub> al 4,1% como sólidos)

	Peso de solución, g	Peso de sólido en la solución, g
Ludox TMA	1,00	0,34
Solución de perborato tetrahidrato de sodio (1,6,%)	4,03	0,065
Joncryn-95	0,28	0,084
Glicerol	0,33	0,33
Dowanol DB	1,00	1,00
BYK-384	0,0053	0,0053
Pigmento IJBLAC1J o Pigmento IJBLAC2D o pigmento blanco tal como Kronos 2300	1,6	1,17

25 Esta formulación tiene una viscosidad inferior a 10 cps y una tensión superficial inferior a 40 dinas/cm a temperatura ambiente, haciendo de ellas una excelente candidata para la impresión de chorro de tinta. Una característica única y sorprendente de esta tinta es su gran resistencia química y contra los rasguños, a pesar del hecho de que la relación de vidrio/pigmento es muy inferior a los sistemas convencionales de pintura y tinta (n tinta para vidrio convencional para impresión serigráfica esta relación es de 3:1, mientras que en esta tinta la relación es la opuesta, 1:3,6. Evidentemente, la relación de pigmento/sílice se puede personalizar según los requisitos del diseño impreso final. Además, las nanopartículas de sílice están disponibles comercialmente como dispersiones económicas, listas para usar, sin la necesidad de una reducción adicional de su dimensión de partícula. Actualmente,

30 las partículas con dimensión inferior a 300 nm son apropiadas para las impresoras de chorro de tinta, y es conocido que cuanto más reducida es la dimensión de partícula mejor es el rendimiento de la tinta. Las partículas usadas en nuestra invención son mucho menores, en el intervalo de dimensión de 7 a 22 nm.

4.2.- Formulación con Joncryl-95 y ácido bórico (con 15% en peso de pigmento de la formulación) (SiO<sub>2</sub> al 9,6% como sólidos)

	Peso de solución, g	Peso de sólido en la solución, g
Ludox TMA	1,00	0,34
Solución de perborato tetrahidrato de sodio (1,6,%)	1,00	0,016
Ácido bórico	0,024	0,024
Joncryl-95	0,28	0,084
Glicerol	0,17	0,17
Dowanol DB	0,52	0,52
BYK-384	0,0034	0,0034
Pigmento IJBLAC2D	0,83	0,6

4.3.- Tinta basada en agua de formación de vidrio poroso

- 5 Basándose en nuestros hallazgos, parece que también es posible combinar los sistemas de tipo Ludox con soluciones de silicato de sodio y obtener características interesantes de la tinta después de la cocción.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Una composición de tinta para imprimir sobre un sustrato cerámico, para ser fundida al sustrato tras cocer, comprendiendo la composición de tinta
- una dispersión acuosa de nanopartículas de sílice; y
- 5       – al menos un aditivo hidrosoluble inorgánico seleccionado r de ácido bórico, perborato de sodio, tetraborato de sodio decahidratado, octaborato de disodio tetrahidratado, fosfato de aluminio y silicato de sodio; en el que la tinta tiene una viscosidad inferior a 20cps a una temperatura de chorro de 30°C a 60°C medida por un viscosímetro Brookfield modelo DV-II+ y se vuelve una parte integral del sustrato al ser expuesta a temperatura superiores a 500°C.
- 10      **2.-** La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende
- Partículas de pigmento inorgánico termorresistente que tiene una dimensión media inferior a 1,2 micrómetros.
- 3.- La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 2, en la que las partículas de pigmento inorgánico termorresistente comprenden óxidos metálicos.
- 15      **4.-** La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en la que las partículas de pigmento inorgánico tienen un tamaño inferior a 0,9 micrómetros.
- 5.-** La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el tamaño de las partículas del pigmento inorgánico es inferior a 0,7 micrómetros.
- 6.-** La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el tamaño de las partículas del pigmento inorgánico es inferior a 0,55 micrómetros.
- 20      **7.-** La composición de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en la que los pigmentos inorgánicos incluyen óxido de cromo, óxido de cobre, dióxido de titanio, óxidos de cromita de cobre;, óxido de hierro (III), rutilo amarillo de níquel, antimonio y titanio, espinel azul de cobalto y aluminio, titanato de cobalto, titanato-antimoniato de cromo, cromita de cobalto, silicato de cobalto, cromita de estaño, zirconato-silicato de hierro, cromita de manganeso, fosfato de cobalto.
- 25      **8.-** La composición de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que las nanopartículas de sílice tienen un tamaño inferior a 60 nm.
- 9.-** La composición de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8 que comprende, además, al menos uno de entre un dispersante y un agente humectante.
- 30      **10.-** La composición de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende, además, al menos un agente curable con UV.
- 11.-** La composición de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende un polímero orgánico
- 12.-** La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 11, en la que dicho polímero incluye al menos uno de entre un poliacrilato y un polivinilpirrolidona (PVP).
- 35      **13.-** Un procedimiento de producción de un diseño sinterizado sobre un sustrato de cerámica, comprendiendo el procedimiento:
- a) impresión por chorro de tinta de una tinta con una viscosidad inferior a 20cps a una temperatura de chorro de 30°C a 60°C medida por un viscosímetro Brookfield modelo DV-II+ sobre dicho sustrato cerámico para formar un diseño,
- 40       en el que la tinta comprende
- una dispersión acuosa de nanopartículas de sílice, y
  - al menos un aditivo hidrosoluble inorgánico seleccionado de ácido bórico, perborato de sodio, tetraborato de sodio decahidratado, octaborato de disodio tetrahidratado, fosfato de aluminio y silicato de sodio;
- b) calentar dicho diseño a una temperatura superior a 500°C de forma que el diseño se vuelva parte integral del sustrato al fundirse sobre el mismo.
- 45