

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 947**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C09D 11/102 (2014.01)

C09D 11/322 (2014.01)

C09D 11/326 (2014.01)

C08G 18/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2015 PCT/EP2015/058109**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15158738**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2015 E 15718829 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 3131938**

54 Título: **Aditivo para tintas de inyección**

30 Prioridad:

18.04.2014 IT VA20140015

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

23.05.2018

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)
Ufficio Brevetti Via Piave 18
21041 Albizzate (VA), IT**

72 Inventor/es:

**COGET, KARINE;
ESPOSITO, SIMONA;
GALLO, THOMAS;
NAPPA, ALAN;
FUMAGALLI, STEFANO;
FLORIDI, GIOVANNI y
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 668 947 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**Aditivo para tintas de inyección**

5

CAMPO DE LA INVENCION

10 La presente invención se refiere a un aditivo que actúa como agente de molienda y dispersión para tintas de inyección cerámicas y a un procedimiento para decorar sustratos de vidrio y cuerpos cerámicos cocidos o sin cocer mediante el uso de impresión por inyección de tinta.

15 Las tintas de inyección cerámicas de la invención comprenden pigmentos inorgánicos cerámicos que tienen un tamaño medio de partícula entre 0,1 y 0,8 μm dispersos en un medio orgánico y un agente de molienda y dispersión que es un poliuretano carboxilado obtenido haciendo reaccionar un trímero de diisocianato, un polieteralcohol monofuncional o polieteramina y un diol carboxilado.

ESTADO DE LA TÉCNICA

20

La fase de decoración de sustratos de vidrio y de materiales cerámicos, tales como azulejos y baldosas de pared y suelo, se realiza mediante la aplicación de materiales inorgánicos sinterizables y de diversos colores que se dispersan en un medio líquido y se aplican de acuerdo con un dibujo preestablecido (decoración).

25

La decoración se puede aplicar mediante varios procedimientos, pero la impresión digital mediante la técnica de inyección de tinta se ha vuelto cada vez más apreciada en el sector.

30

La impresión digital y la decoración mediante la técnica de inyección de tinta ya se utiliza ampliamente en diversos sectores, como las artes gráficas, la industria textil, el mercado industrial y es muy conocida, tanto en lo que respecta a los equipos de impresión como a las tintas utilizadas.

35

En la decoración de sustratos cerámicos y de vidrio, el tratamiento térmico que se requiere una vez que se ha impreso el sustrato, normalmente realizado a una temperatura superior a 500°C y hasta aproximadamente 1250°C, hace que las tintas convencionales para inyección de tinta utilizadas en las otras aplicaciones, principalmente a base de pigmentos orgánicos, no sean aptas.

40

Las tintas para sustratos cerámicos y de vidrio se basan en dispersiones de pigmentos inorgánicos cerámicos; además, los pigmentos inorgánicos cerámicos de las tintas para impresión por inyección de tinta deben poseer dimensiones de escala submicrónica, porque la tinta de inyección fluye a gran velocidad a través de las pequeñas boquillas del cabezal de impresión (30-100 μm de diámetro). Las dispersiones a escala submicrónica de los pigmentos inorgánicos cerámicos se obtienen moliendo con microesferas los pigmentos dispersados previamente en el medio en presencia de coadyuvantes de molienda y se estabilizan contra la reagregación, la sedimentación permanente y el aumento de la viscosidad.

45

50 Las tintas de inyección para decorar sustratos de vidrio comprenden, además de pigmentos inorgánicos cerámicos, disolvente, y un agente dispersante, un agente aglutinante, que es típicamente una fritas de vidrio o se basa en partículas submicrónicas de sílice. Las tintas de inyección de tinta para decorar sustratos de vidrio se aplican a, aproximadamente, la temperatura ambiente mediante una impresora de inyección de tinta y se calientan a temperaturas superiores a 500°C con el fin de fusionar el agente aglutinante y fijar los pigmentos en el sustrato.

55

Tanto los pigmentos inorgánicos cerámicos como las fritas de vidrio necesitan pasar a través de las boquillas de inyección de tinta que habitualmente tienen un tamaño de partícula inferior a 1 micra. Para obtener tales dimensiones diminutas de las partículas, los pigmentos y las fritas usualmente se muelen por separado en presencia de uno o más agentes dispersantes al tamaño de partícula deseado y luego se combinan para formar la tinta.

60

Una descripción de las tintas de inyección para sustratos de vidrio se puede encontrar a modo de ejemplo en el documento US 7,803,221 (DIP Tech Ltd).

65

En el caso de los sustratos cerámicos, la decoración puede aplicarse sobre cuerpos cerámicos cocidos o sin cocer, sobre los cuales se prepara previamente el esmalte, o, en las denominadas decoraciones de tercer encendido, después del cocido, sobre el esmalte sinterizado. Se cumplen aproximadamente los mismos requisitos de tamaño de partícula promedio de los pigmentos inorgánicos cerámicos. Ejemplos de tintas de inyección para cerámica basadas en dispersiones de pigmentos inorgánicos cerámicos en medios orgánicos polares se describen en EP 2159269, WO 2006/126189, EP 1840178, WO 2012/076438, WO

2012/107379, WO 2012/116878.

5 Las tintas de inyección de tinta tendrán baja viscosidad, tamaño de partícula promedio por debajo de 0,8 μm , una distribución estrecha del tamaño de partícula, una larga vida útil; deberán ser aptos para imprimirse sobre superficies de vidrio y cerámica y pasar a través de un horno de alta temperatura para formar una impresión esmaltada permanentemente sinterizada. Por lo tanto, todavía existe la necesidad industrial de agentes dispersantes mejorados para la preparación de tintas de inyección basadas en pigmentos cerámicos inorgánicos que tengan todas las características citadas anteriormente.

10 En los últimos cincuenta años se han desarrollado una gran variedad de agentes dispersantes para los pigmentos inorgánicos, pero muy pocos de ellos se pueden utilizar para su preparación, es decir, para la molienda y la estabilización adecuada, de tintas de inyección que contienen pigmentos inorgánicos cerámicos.

15 Se ha observado que un agente dispersante que es un poliuretano carboxilado obtenido haciendo reaccionar un trímero de diisocianato, un polieteralcohol monofuncional o polieteramina monofuncional y un diol carboxilado, se puede usar convenientemente en la preparación de tintas de inyección cerámicas. Sorprendentemente, el poliuretano carboxilado anterior es perfectamente adecuado para fluidizar los pigmentos inorgánicos cerámicos predispersados antes de la molienda, para permitir su molienda rápida y para prevenir posteriormente la aglomeración y la sedimentación permanente de los pigmentos cerámicos inorgánicos a escala submicrónica en las tintas finales.

25 DIBUJOS

Las curvas reológicas (curvas de flujo a velocidades de cizallamiento variables), registradas tres horas después de la molienda, de tintas de inyección cerámicas que contienen como agente dispersante, los Agentes Dispersantes de los Ejemplos 1 a 5, 7 a 9 a 45 °C se muestran en la figura 1. La distribución del tamaño de partícula de las mismas tintas se informa en la figura 2.

30 RESUMEN DE LA INVENCION

35 En un aspecto, la invención es un agente de molienda y dispersión que es un poliuretano carboxilado obtenido mediante:

40 a. La reacción de m moles de un trímero de diisocianato con aproximadamente m moles de un polieteralcohol monofuncional o polieteramina monofuncional que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 500 a aproximadamente 4.000, para obtener un aducto;

45 b. La reacción del aducto anterior con n moles de uno o más dioles, comprendiendo la relación molar m / n entre 1,09 y 2,00, siempre que al menos uno de los dioles sea un diol carboxilado, y dicho diol carboxilado represente al menos el 40% en moles de los dioles, y los dioles no carboxilados sean dioles no iónicos y no ionizables, para formar un producto intermedio;

50 c. La reacción del producto intermedio con cantidades equivalentes, basadas en el contenido del grupo isocianato (NCO), de un polieteralcohol monofuncional o polieteramina monofuncional que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 120 a aproximadamente 4.000, o de una C₁-C₈, monoalcohol de alquilo o alquenilo lineal o ramificado, o de una C₁-C₈, monoamina primaria o secundaria de alquilo o alquenilo lineal o ramificado.

55 En otro aspecto, la invención es una tinta de inyección cerámica que comprende pigmentos inorgánicos cerámicos con un tamaño medio de partícula entre 0,1 y 0,8 μm , dispersándose los pigmentos en un medio orgánico y, como agente dispersante, el poliuretano carboxilado descrito anteriormente.

En otro aspecto, la invención es un procedimiento para decorar cuerpos cerámicos cocidos o sin cocer mediante impresión por inyección de tinta, que comprende los siguientes etapas:

60 i. Una tinta de inyección cerámica que comprende un pigmento inorgánico cerámico que tiene un tamaño medio de partícula entre 0,1 y 0,8 μm , que se prepara moliendo un pigmento cerámico inorgánico en un medio orgánico, en presencia del poliuretano carboxilado descrito anteriormente;

ii. Un esmalte que se extiende sobre la superficie de un cuerpo cerámico cocido o sin cocer;

65 iii. La decoración se realiza mediante impresión por inyección de tinta sobre el cuerpo cerámico cocido o sin cocer utilizando una o más tintas de inyección cerámica de acuerdo con el punto i.;

iv. El cuerpo cerámico se cuece a una temperatura comprendida entre 900 y 1250°C durante 15 a 240 minutos.

5 Adicionalmente, la invención es un procedimiento para decorar sustratos de vidrio mediante impresión por inyección de tinta que comprende los siguientes etapas:

10 I. Una tinta de inyección cerámica que comprende un pigmento inorgánico cerámico que tiene un tamaño medio de partícula entre 0,1 y 0,8 μm que se prepara moliendo un pigmento cerámico inorgánico en un medio orgánico, en presencia del poliuretano carboxilado descrito anteriormente;

II. Una frita de vidrio que se dispersa en un medio orgánico en presencia de un agente dispersante y se muele para obtener una dispersión de frita de vidrio;

15 III. La tinta de inyección cerámica del punto I y la dispersión de frita de vidrio del punto II se mezclan para formar una tinta de inyección para sustratos de vidrio;

IV. La decoración se realiza mediante impresión por inyección de tinta sobre el sustrato de vidrio utilizando una o más tintas de inyección para sustratos de vidrio de acuerdo con el punto III;

20 V. El sustrato de vidrio se calienta a una temperatura comprendida entre 500 y 700 ° C durante 1-30 minutos.

25 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El agente de molienda y dispersión.

30 El agente de molienda y dispersión es un poliuretano carboxilado obtenido mediante el proceso descrito por las etapas específicas de la a., a la c.

35 Los trímeros de diisocianato que se pueden usar en la etapa a. son isocianuratos, iminooxadiazindionas y trímeros de biureth que se obtienen de la autocondensación de diisocianatos orgánicos, como se describe, por ejemplo, en "*The Synthesis of Aliphatic Polyisocyanates Containing Biuret, Isocyanurate or Uretdione Backbones for Use in Coatings*" (H. J. Laas, R. Halpaap, J. Pedain, J. Prakt. Chem./Chem. Ztg. 1994, 336, 185-200) y en el documento de patente DE 19611849 (Bayer AG).

40 Por lo general, se obtienen de la autocondensación de los siguientes diisocianatos: diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano (HMDI), diisocianato de tolueno (TDI), 4,4'- diisocianato de difenilmetano (MDI) y sus mezclas.

45 Los trímeros de diisocianato preferidos son los trímeros de isocianurato, iminooxadiazindiona y biureth de diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, siendo el trímero de diisocianato más preferido una iminooxadiazindiona.

50 Los trímeros de diisocianato están disponibles comercialmente, a modo de ejemplo con los nombres comerciales Desmodur® N 3900, Desmodur® N 3600, Desmodur® N 3800, Desmodur® N 3790 y Desmodur® N 3400 de Bayer MaterialScience.

Los trímeros de diisocianato que se pueden usar en la etapa a., tiene una funcionalidad NCO de 2,0 a 4,0, preferiblemente de 2,8 a 3,6, más preferiblemente de 3,0 a 3,4.

55 Las mezclas de trímeros de diisocianato se pueden usar en la etapa a.

En la etapa a., los trímeros de diisocianato se hacen reaccionar con un polieteralcohol monofuncional o polieteramina monofuncional que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 500 a aproximadamente 4.000.

60 En el presente texto, por peso molecular medio nos referimos al peso molecular medio ponderado en Dalton (MW_w), medido por cromatografía de permeación en gel.

65 Por polieteralcohol monofuncional se entiende un compuesto que tiene una pluralidad de enlaces éter y solo un grupo OH (hidroxilo) que es capaz de reaccionar con un grupo isocianato (NCO); de manera análoga, por polieteramina monofuncional queremos decir un compuesto que tiene una pluralidad de enlaces éter y solo un grupo NH- (amino) que es capaz de reaccionar con un NCO. Las mezclas de uno o más polieteralcoholes monofuncionales y una o más polieteraminas monofuncionales se pueden usar en la

etapa a.

- 5 En la etapa a., los m moles del trímero de diisocianato se determinan a partir de su peso equivalente (EW por sus siglas en inglés de *equivalent weight*), que se calcula a partir de la determinación del contenido de NCO de acuerdo con el procedimiento estándar ASTM D2572, por medio de la siguiente fórmula:

$$m \text{ (mol)} = g \text{ (grams)} / 3(\text{eq/mol}) * \text{EW (g/eq)}.$$

- 10 El trímero de diisocianato se hace reaccionar con aproximadamente m moles, es decir, desde 0,8 m hasta 1,2 m moles, y preferiblemente desde 0,9 m hasta 1,1 m moles, del polieteralcohol monofuncional o polieteramina monofuncional.

- 15 El polieteralcohol y la polieteramina monofuncionales preferidos son un poli (oxipropileno) poli (oxietileno) alcohol y una poli (oxipropileno) poli (oxietileno) amina en la que los grupos oxietileno y oxipropileno están presentes en bloques o al azar, y la relación molar entre oxipropileno y oxietileno grupos es de 10:1 a 0,1:1, preferiblemente de 10:1 a 3:1, lo más preferiblemente de 6: 1 a 4:1.

- 20 El polieteralcohol monofuncional y la polieteramina monofuncional tienen un peso molecular medio de aproximadamente 500 a aproximadamente 4.000; de acuerdo con una realización preferente de la invención, tienen un peso molecular promedio de 800 a 3.000, más preferentemente, de 1.500 a 3.000.

El aducto de la etapa a. preferiblemente se obtiene haciendo reaccionar el trímero de diisocianato con una polieteramina monofuncional.

- 25 Las polieteraminas monofuncionales útiles están disponibles en el mercado con el nombre comercial Jeffamine® M (Huntsman Corp.).

- 30 La reacción de la etapa a. normalmente tiene lugar en presencia de un disolvente a una temperatura de 15 a 200°C, preferiblemente a una temperatura de 15 a 50°C. El solvente se elegirá entre solventes que no sean reactivos hacia los grupos isocianato.

Ejemplos de solventes que se pueden usar en la etapa a. son propilenglicol monometil éter acetato, dipropilenglicol monometil éter acetato, propilenglicol diacetato, o dietilenglicol monobutil éter acetato.

- 35 La finalización de la reacción de la etapa a. se puede controlar midiendo repetidamente el contenido de NCO, de acuerdo con el procedimiento ASTM D2572, hasta que se alcance el contenido teórico de NCO.

- 40 En la etapa b., el aducto resultante de la etapa a., se hace reaccionar con n moles de uno o más dioles, al menos uno de los cuales es un diol carboxilado, para formar un producto intermedio.

- La presencia de una cantidad significativa de carboxilato diol es esencial para la obtención de un agente de molienda y dispersión que se puede usar en la preparación de tintas de inyección que comprenden pigmentos inorgánicos cerámicos.

- 45 El diol carboxilado representa al menos el 40%, preferiblemente, al menos el 60%, en moles de los dioles usados en la etapa b., la suma al 100% posiblemente está hecha de dioles no iónicos y no ionizables.

- 50 Se ha observado que un alto porcentaje de diol carboxilado, típicamente, cuando es superior al 60% en moles, mejora los rendimientos de molienda del poliuretano, proporcionando así tintas de inyección para sustratos cerámicos y de vidrio con una distribución de tamaño de partícula notablemente buena.

- 55 De acuerdo con una realización preferente de la invención, en la etapa b., los uno o más dioles carboxilados representan al menos el 90% en moles de los dioles; de acuerdo con la realización preferente, el aducto se hace reaccionar solo con dioles carboxilados, es decir, los uno o más dioles carboxilados representan el 100% en moles de los dioles.

- 60 La relación molar entre el aducto de la etapa a. y los dioles usados en la etapa b. también es fundamental para la obtención de las propiedades de dispersión deseadas del poliuretano carboxilado. Una relación molar m/n entre 1,09 y 2,00 corresponde a un poliuretano de carboxilato final que tiene, en promedio, de 12 a 2 unidades repetitivas derivadas del trímero de diisocianato. Preferentemente, la relación molar m/n está comprendida entre 1,11 y 2,00, y más preferiblemente, entre 1,20 y 2,00, valores que corresponden respectivamente a un poliuretano de carboxilato final que tiene, en promedio, de 10 a 2 y de 6 a 2 unidades repetitivas derivadas del trímero de diisocianato. Opcionalmente, en la etapa b., hasta el 20% de moles de aducto pueden ser sustituidos con uno o más de los diisocianatos orgánicos citados anteriormente, pero preferiblemente, en la etapa b., los dioles sólo reaccionan con el aducto preparado en la etapa a.
- 65

5 El diol carboxilado es, ventajosamente, un diol carboxilado alifático que tiene un peso molecular de aproximadamente 92 a, aproximadamente, 300 Dalton. Los dioles carboxilados preferidos son ácidos dimetilol-alcanoicos, tales como ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y ácido dimetilolbutanoico (DMBA), siendo el DMPA el diol carboxilado de preferencia.

El diol carboxilado puede hacerse reaccionar en su forma ácida o en forma de sal, por ejemplo en forma de sal de trialquilamonio.

10 Preferentemente, el diol carboxilado se hace reaccionar en su forma ácida.

El diol no iónico y no ionizable que puede usarse en combinación con el diol carboxilado es, preferiblemente, un diol que tiene un peso molecular de 62 a 400 Dalton.

15 Algunos ejemplos de dioles no iónicos y no ionizables que pueden usarse en la etapa b., son: 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, bisfenol A, E o F, bisfenol A, E o F propoxilados con dos moles de óxido de propileno, así como sus mezclas.

20 Los dioles no iónicos y no ionizables preferidos que se pueden usar en la etapa b., son 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) y bisfenol A propoxilados con dos moles de óxido de propileno.

Notablemente preferidos son los dioles no iónicos y no ionizables que tienen un peso molecular de 62 a 200 Dalton.

25 El producto intermedio de la etapa b. finalmente se reacciona en la etapa c., con cantidades equivalentes, basadas en el contenido de NCO según se determina de acuerdo con ASTM D2572, de un polieteralcohol monofuncional o polieteramina monofuncional que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 120 a aproximadamente 4.000, o con una C₁-C₈, monoalcohol alquílico o alquénico lineal o ramificado, o con una C₁-C₈, monoamina primaria o secundaria de alquilo o alquénico lineal o ramificado.

30 Por cantidad equivalente queremos decir que un equivalente de grupos OH (hidroxilo), o grupos NH₂ (amino), se hacen reaccionar en la etapa c. con un equivalente de NCO presente en el producto intermedio, para agotar todos los grupos de isocianato.

35 El polieteralcohol monofuncional y la polieteramina monofuncional que tienen un peso molecular promedio de aproximadamente 120 a, aproximadamente, 4.000 pueden ser el mismo polieteralcohol o polieteramina monofuncionales usados en la etapa a., o pueden ser diferentes.

40 Mezclas de polieteralcohol monofuncional, polieteramina monofuncional, C₁-C₈, lineal o ramificado, monoalcohol alquílico o alquénico y C₁-C₈, monoamina primaria o secundaria de alquilo o alquénico lineal o ramificado pueden usarse en la etapa c.

45 La C₁-C₈, monoalcohol de alquilo o alquénico lineal o ramificado se puede elegir, a modo de ejemplo, entre isopropanol, alcohol butílico, 1-hexanol, 2-etil, 1-hexanol.

La C₁-C₈, la monoamina primaria o secundaria lineal o ramificada, alquilo o alquénico, se puede elegir, a modo de ejemplo, entre 1-butilamina e isopropilamina.

50 El agente de molienda y dispersión resultante puede estar representado por una mezcla de poliuretanos de la fórmula:



55 en la cual:

60 T es la unidad repetitiva que se deriva del trímero de diisocianato; R es el residuo del polieteralcohol o polieteramina monofuncional que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 500 a aproximadamente 4.000.

R' es lo mismo que R, el residuo del polieteralcohol o polieteramina monofuncional que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 120 a aproximadamente 4.000, o el residuo de la C₁-C₈ alcohol alquílico o alquénico o de la C₁-C₈ alquil o alquénico amina primaria o secundaria.

65 A es el residuo del diol carboxilado que tiene un peso molecular de 92 a 300 Dalton.

B es el residuo del diol no iónico y no ionizable que tiene un peso molecular de 62 a 400 Dalton.

w es un número entre 1 y 11.

w + t es en promedio un número del 1 al 11.

5

y los grupos [A-T (R)] y [B-T (R)] están presentes en cualquier orden en cada poliuretano.

La tinta de inyección.

10

El poliuretano carboxilado se puede usar como agente de molienda y dispersión para la preparación de tintas de inyección que están sometidas a un tratamiento de calentamiento a una temperatura de 500°C y superior, y que comprende pigmentos inorgánicos cerámicos que tienen un tamaño medio de partícula entre 0,1 y 0,8 µm; en el presente texto estas tintas se definen como "tintas de inyección cerámicas".

15

Estas tintas de inyección están hechas básicamente de pigmentos inorgánicos de cerámica, un medio orgánico líquido y un agente de molienda y dispersión.

20

El pigmento inorgánico cerámico de la tinta de inyección de la presente invención presenta un tamaño de partícula promedio (d_{50}) de menos de 0,8 µm, preferiblemente de 0,1 a 0,5 µm y lo más preferiblemente, de 0,1 a 0,3 µm, medido por análisis de tamaño de partícula por difracción láser (ISO 13320-2009).

25

El tamaño de partícula promedio (d_{50}), es decir, el diámetro equivalente promedio, es el diámetro en el que el 50 por ciento en peso de las partículas tiene un diámetro equivalente mayor, y el otro 50 por ciento en peso tiene un diámetro equivalente menor.

30

De acuerdo con la realización preferente de la invención, el pigmento inorgánico cerámico de la tinta de inyección cerámica de la presente invención, además de exhibir el tamaño de partícula promedio (d_{50}) de menos de 0,8 µm, también tienen d_{90} de menos de 0,8 µm (el diámetro donde el 10 por ciento en peso de las partículas tiene un diámetro equivalente mayor, y el otro 90 por ciento en peso tiene un diámetro equivalente más pequeño).

35

Cualquiera de las clases conocidas de pigmentos inorgánicos cerámicos que pueden usarse en los procesos de decoración de sustratos cerámicos y de vidrio que comprenden un tratamiento térmico de la tinta aplicada a una temperatura superior a 500°C ("pigmentos inorgánicos cerámicos") puede usarse para las tintas de inyección cerámicas descritas en la invención. Son, por ejemplo, circonatos y silicatos de Cr, Sn, Ni, Pr, Fe, Co y sus óxidos, y preferiblemente aquellos pigmentos inorgánicos cerámicos seleccionados de ZrPr, ZrPrSi, ZrFeSi, TiCrSb, CoAlZn, ZrVaSi, FeCrCoNi, CrCaSnSi, CoSi, y FeCrZn.

40

El medio orgánico presente en la tinta de inyección cerámica puede ser cualquier medio orgánico polar o un hidrocarburo alifático o aromático sustancialmente no polar o un hidrocarburo halogenado, incluyendo mezclas de los mismos, con la condición de que el poliuretano carboxilado sea soluble en el medio orgánico; preferiblemente, el medio orgánico es un medio orgánico polar, tal como un éter de glicol o éster de éter de glicol que presenta un punto de inflamación superior a 75°C, por ejemplo propilenglicol monometil acetato de éter, polipropilenglicol, tripropilenglicol monometil éter (Dowanol® TPM), tripropilenglicol butil éter (Dowanol® TPB), o butil glicol éter acetato, tetraetilenglicol dimetil éter, sulfolano.

50

Los medios orgánicos preferidos son propilenglicol monometil éter acetato, tripropilenglicol monometil éter y tripropilenglicol butil éter.

55

El medio orgánico puede ser parcialmente acuoso, es decir, una mezcla de agua y uno o más disolventes polares solubles en agua, con la condición de que el poliuretano carboxilado todavía sea soluble en la mezcla.

60

De acuerdo con un aspecto ventajoso de la presente invención, la solubilidad del poliuretano carboxilado en el medio orgánico puede ser modulada por la hidrofiliicidad/hidrofobicidad (naturaleza química) y la longitud de cadena del polieteralcohol o polieteramina monofuncionales y por el porcentaje de diol carboxilado utilizado en la etapa segunda.

65

A modo de ejemplo, con los medios orgánicos preferidos citados anteriormente, el polieteralcohol o polieteramina monofuncionales usados en la etapa a) son preferentemente un poli (oxipropileno) poli (oxietileno) alcohol o una poli (oxipropileno) poli (oxietileno) amina con peso molecular medio de aproximadamente 500 a 3.000, preferentemente de aproximadamente 2.000 y en el que la relación molar entre los grupos oxipropileno y oxietileno es de 10:1 a 4:1, y en la etapa b. los uno o más dioles carboxilado representan al menos el 90% en moles de los dioles; según una realización preferente de la invención, en la etapa b. el aducto se hace reaccionar sólo con dioles carboxilados.

ES 2 668 947 T3

La tinta de inyección cerámica contiene típicamente del 5 al 60% en peso del pigmento inorgánico cerámico, la cantidad precisa depende de la naturaleza del pigmento y de las densidades relativas del pigmento y del medio orgánico. Preferiblemente, la tinta contiene del 15 al 55% en peso del pigmento.

- 5 El contenido del medio orgánico líquido en la tinta es del 30 al 80% del peso total de la tinta, preferiblemente del 45 al 80% del peso.
- El contenido del agente de molienda y dispersión en la tinta está entre el 2 y el 15% del peso total de la tinta, preferiblemente entre el 4 y el 10% en peso.
- 10 Además de tener una distribución de tamaño de partícula y estabilidad adecuadas, las tintas de inyección cerámicas tendrán una baja viscosidad.
- El tipo y la cantidad del agente de molienda y dispersión afecta en gran medida la reología de la tinta de inyección.
- 15 De acuerdo con esto, se ha observado que la tinta típicamente debe tener una viscosidad de 329 s^{-1} de velocidad de corte, a 45°C , por debajo de $30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Las tintas preferidas tienen viscosidad de 329 s^{-1} velocidad de corte, a 45°C , por debajo de $20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.
- 20 La viscosidad de Brookfield® de la tinta cerámica de inyección oscila generalmente entre el 5 y el 50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ a r.t.
- La tinta de inyección cerámica de la invención se prepara moliendo un pigmento inorgánico cerámico comercial que tiene un tamaño medio de partícula entre $1,0$ y $10,0 \mu\text{m}$, en un medio orgánico líquido y con un poliuretano carboxilado como agente de molienda y dispersión.
- 25 El pigmento inorgánico, el medio orgánico líquido y el agente de molienda y dispersión, se pueden mezclar en cualquier orden, sometiéndose la mezcla a un tratamiento mecánico para reducir las partículas del pigmento a un tamaño apropiado mediante molienda con bolas de molienda que tienen diámetros de $0,1$ a $0,5 \text{ mm}$.
- Cuando el pigmento se muele, la temperatura idealmente no es mayor de 45°C .
- 35 Las tintas de inyección para la decoración de cuerpos cerámicos y sustratos de vidrio deben ser estables.
- La observación visual se usa para controlar la estabilidad de la inyección de tinta. Las pruebas de estabilidad se realizan almacenando las muestras durante 14 días a 50°C . Por estable, queremos decir que o bien no se forma sedimento durante el almacenamiento, o bien sí se forma un sedimento, pero éste puede redispersarse inmediatamente mediante agitación.
- 40 La invención también se refiere a un procedimiento para decorar cuerpos cerámicos cocidos o sin cocer mediante impresión por inyección de tinta que comprende los etapas de la i., a la iv., detalladas anteriormente.
- 45 En la etapa i., se prepara una tinta de inyección cerámica que comprende un pigmento inorgánico cerámico que tiene un tamaño medio de partícula entre $0,1$ y $0,8 \mu\text{m}$, moliendo un pigmento cerámico inorgánico en un medio orgánico, en presencia del poliuretano carboxilado descrito anteriormente, probablemente filtrando la mezcla resultante para eliminar partículas con tamaño mayor a $1 \mu\text{m}$.
- 50 En los etapas siguientes, se extiende un esmalte sobre la superficie de un cuerpo cerámico cocido o sin cocer, y la decoración se realiza mediante impresión por inyección de tinta en el cuerpo cerámico cocido o sin cocer utilizando una o más tintas de inyección cerámicas de acuerdo con el punto i., y finalmente el cuerpo cerámico se cuece a una temperatura comprendida entre 900 y 1250°C durante 15 a 240 minutos.
- 55 La invención se refiere además a un procedimiento para decorar sustratos de vidrio mediante impresión por inyección de tinta.
- 60 Las tintas de inyección para decorar sustratos de vidrio comprenden, además de pigmentos inorgánicos cerámicos, disolvente y agente dispersante, también un agente aglutinante inorgánico sinterizable, que es típicamente una fritas de vidrio o generalmente se basa en partículas submicrónicas de sílice. Tanto los pigmentos inorgánicos cerámicos como las fritas de vidrio necesitan pasar a través de las boquillas de inyección de tinta y típicamente tienen un tamaño promedio por debajo de $1 \mu\text{m}$.
- 65 Para obtener tales dimensiones diminutas de las partículas, los pigmentos y las fritas usualmente se muelen por separado en presencia de uno o más agentes dispersantes al tamaño de partícula deseado y luego se combinan para formar la tinta.

5 El procedimiento para decorar sustratos de vidrio mediante impresión por inyección de tinta comprende una primera etapa en la que se prepara una tinta de inyección cerámica que comprende un pigmento inorgánico cerámico que tiene un tamaño medio de partícula entre 0,1 y 0,8 μm moliendo un pigmento cerámico inorgánico en un medio orgánico, en presencia del poliuretano carboxilado descrito anteriormente, posiblemente filtrando la mezcla resultante para eliminar partículas con un tamaño superior a 1 μm .

10 Posteriormente, una frita de vidrio se dispersa en un medio orgánico en presencia de un agente dispersante y se muele para obtener la dispersión de la frita de vidrio.

15 La frita de vidrio se dispersa preferiblemente en un medio orgánico con un contenido sólido de 65 a 75% de peso en presencia de un agente dispersante, y se muele para obtener tamaños de partícula inferiores a 1 μm , teniendo cuidado de no crear aglomeraciones. El vidrio de la frita de vidrio tiene una temperatura de sinterización por debajo de 600°C.

La tinta de inyección cerámica que comprende el pigmento inorgánico cerámico y la dispersión de frita de vidrio se mezclan para formar una tinta de inyección para sustratos de vidrio en una proporción tal que la relación en peso de las partículas de frita a partículas de pigmento es de 3:1 a 2:1.

20 Si es necesario, la tinta se diluye con un medio orgánico hasta un contenido sólido del 40 al 50% de su peso.

25 La decoración se realiza mediante impresión por inyección de tinta sobre el sustrato de vidrio utilizando una o más tintas preparadas como se describió anteriormente y el sustrato de vidrio se calienta a una temperatura comprendida entre 500 y 700°C durante 1 a 30 minutos.

La tinta se sinteriza o funde para ser inseparable de la superficie superior del sustrato de vidrio

30 Ilustramos adicionalmente la invención mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

35 Preparación de los Agentes Dispersantes 1-9

EJEMPLO 1 (agente dispersante 1)

40 Se cargan 67,2 g (126,3 mol) de Desmodur® N 3900 (de Bayer MaterialScience, CH), un trímero de diisocianato de iminoxadiazindiona de diisocianato de hexametileno que tiene un peso equivalente de 177,3 g / eq y 500,0 g de acetato de éter monometílico de propilenglicol en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.

45 Se añaden mediante agitación 252,6 g (126,3 mol) de Jeffamine® M2005 de Huntsman Corp. (EE. UU.), una poli (oxipropileno) poli (oxietileno) amina con una relación molar entre oxipropileno y grupos oxietileno 29/6 y $MW_w = 2000$ g / mol. La temperatura de reacción aumenta en 6°C.

50 La reacción se lleva a cabo hasta que el contenido de grupos NCO sea constante, para obtener una solución de Aducto 1 en acetato de éter monometílico de propilenglicol (el contenido de grupos isocianato se ha determinado en este y todos los demás ejemplos según el procedimiento de prueba estándar ASTM D2572.)

55 Se añaden a la solución 5,6 g (42,1 mol) de ácido dimetilolpropiónico y 6,1 g (42,1 mol) de ciclohexanodimetanol.

La mezcla de reacción se calienta luego hasta 80°C y luego se agregan 0,60 g de tris (neodecanoato) de bismuto (catalizador).

60 La reacción se lleva a cabo a 80°C, hasta que el contenido de grupos NCO en el intermedio sea constante.

A aproximadamente 80°C, se añaden 168,4 g (84,2 mol) de Jeffamine® M2005 con agitación.

65 Después de aproximadamente 10 minutos, la desaparición de los grupos NCO se detecta por análisis IR de la mezcla (en particular, con la desaparición de la banda IR en la onda número 2260 - 2280 cm^{-1}) y la mezcla se enfría a temperatura ambiente para dar el con agente dispersante 1.

ES 2 668 947 T3

EJEMPLO 2 (agente dispersante 2)

5 Se prepara una solución de Aducto 1 en propilenglicol monometil éter acetato como se describe en el ejemplo 1.

Se añaden 11,3 g (84,3 mol) de ácido dimetilolpropiónico a la solución. La mezcla de reacción se calienta luego hasta 80°C y luego se agregan 0,60 g de tris(neodecanoato) de bismuto (catalizador).

10 La reacción se lleva a cabo a 80°C, hasta que el contenido de grupos NCO en el intermedio sea constante.

A aproximadamente, 80°C, se añaden 168,6 g (84,3 mol) de Jeffamine® M2005 con agitación.

15 Después de aproximadamente 10 minutos, la desaparición de los grupos NCO se detecta por análisis IR de la mezcla (en particular, con la desaparición de la banda IR en la onda número 2260 - 2280 cm^{-1}) y la mezcla se enfría a temperatura ambiente para dar el agente dispersante 2.

EJEMPLO 3 (agente dispersante 3)

20

Se cargan 70,2 g (125,6 mol) de Desmodur® N 3600 de Bayer MaterialScience (CH), un trímero de isocianurato de diisocianato de hexametileno que tiene un peso equivalente de 186,3 g/eq y 500,0 g de acetato de éter monometílico de propilenglicol, en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.

25

Se añaden bajo agitación 251,1 g (125,6 mol) de Jeffamine® M2005. La temperatura de reacción aumenta en 6°C.

30 La reacción se lleva a cabo hasta que el contenido de grupos NCO sea constante, para obtener una solución de Aducto 2 en acetato de éter monometílico de propilenglicol.

Se añaden a la solución 11,3 g (83,7 mol) de ácido dimetilolpropiónico. La mezcla de reacción se calienta luego hasta 80°C y luego se agregan 0,60 g de tris(neodecanoato) de bismuto (catalizador).

35 La reacción se lleva a cabo a 80°C, hasta que el contenido de grupos NCO en el prepolímero sea constante.

A aproximadamente, 80°C, se añaden 167,4 g (83,7 mol) de Jeffamine® M2005 con agitación.

40 Después de, aproximadamente, 10 minutos, la desaparición de los grupos NCO se detecta por análisis IR de la mezcla (en particular, con la desaparición de la banda IR en la onda número 2260 - 2280 cm^{-1}) y la mezcla se enfría a temperatura ambiente para dar el agente dispersante 3.

45 EJEMPLO 4 (agente dispersante 4)

Se cargan 97,3 g (182,9 mol) de Desmodur® N 3900 y 500,0 g de propilenglicol monometil éter acetato en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.

50

Se añaden bajo agitación 365,8 g (182,9 mol) de Jeffamine® M2005. La temperatura de reacción aumenta en 8°C.

55 La reacción se lleva a cabo, hasta que el contenido de grupos NCO en el aducto sea constante, para obtener una solución de Aducto 1 en acetato de éter monometílico de propilenglicol.

Se añaden a la solución 8,2 g (61,0 mol) de ácido dimetilolpropiónico y 21,3 g (61,0 mol) de bisfenol A, propoxilado con dos moles de óxido de propileno.

60 La mezcla de reacción se calienta luego hasta 80°C y luego se agregan 2,24 g de tris(neodecanoato) de bismuto (catalizador).

La reacción se lleva a cabo a 80°C, hasta que el contenido de grupos NCO en el intermedio sea constante.

65 A aproximadamente, 80°C, se agregan 7,3 g (122,0 mol) de 2-propanol bajo agitación.

La reacción se lleva a cabo a 80°C, hasta que se detecta la desaparición de los grupos NCO por análisis IR

ES 2 668 947 T3

(en particular con la desaparición de la banda IR en la onda número 2260 - 2280 cm^{-1}). La mezcla se enfría a temperatura ambiente para dar el agente dispersante 4.

5 EJEMPLO 5 (agente dispersante 5)

Se cargan 72,1 g (135,6 mol) de Desmodur® N 3900 y 500,0 g de propilenglicol monometil éter acetato en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.

10 Se añaden bajo agitación 271,3 g (135,6 mol) de Jeffamine® M2005. La temperatura de reacción aumenta en 6°C.

15 La reacción se lleva a cabo hasta que el contenido de grupos NCO en el aducto sea constante, para obtener una solución de Aducto 1 en acetato de éter monometílico de propilenglicol.

Se añaden a la solución 9,1 g (67,8 mol) de ácido dimetilolpropiónico y 11,9 g (33,9 mol) de bisfenol A, propoxilado con dos moles de óxido de propileno.

20 La mezcla de reacción se calienta luego hasta 80°C, y luego se añaden 0,66 g de tris (neodecanoato) de bismuto (catalizador).

La reacción se lleva a cabo a 80°C, hasta que el contenido de grupos NCO en el intermedio sea constante.

25 A, aproximadamente, 80°C, se añaden 135,6 g (67,8 mol) de Jeffamine® M2005 bajo agitación.

La reacción se lleva a cabo a 80°C, hasta que se detecta la desaparición de los grupos NCO por análisis IR (en particular con la desaparición de la banda IR en la onda número 2260 - 2280 cm^{-1}) y la mezcla se enfría a temperatura ambiente para dar el agente dispersante 5.

30

EJEMPLO 6 (agente dispersante 6 - Comparativa)

35 Se cargan 118,9 g (119,5 mol) de Polurene® AD (de Sapici, Italia), un aducto de diisocianatotolueno-trimetilolpropano, con un contenido activo del 76% en peso en acetato de etilo y un peso equivalente de 252,05 g / eq, y 471,5 g de monometil acetato de propilenglicol en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.

40 Se añaden bajo agitación 239,1 g (119,5 mol) de Jeffamine® M2005. La temperatura de reacción aumenta en 6°C.

La reacción se lleva a cabo, hasta que el contenido de grupos NCO en el aducto sea constante, para obtener una solución de Aducto 3 en acetato de éter monometílico de propilenglicol

45 Se añaden a la solución 5,4 g (39,8 mol) de ácido dimetilolpropiónico y 5,7 g (39,8 mol) de ciclohexanodimetanol con dos moles de óxido de propileno.

La reacción se lleva a cabo a 80°C, hasta que el contenido de grupos NCO en el intermedio sea constante.

50 A, aproximadamente, 80°C, se añaden 159,4 g (79,7 mol) de Jeffamine® M2005 con agitación.

Después de aproximadamente 10 minutos, la desaparición de los grupos NCO se detecta por análisis IR de la mezcla y (en particular, con la desaparición de la banda IR en la onda número 2260 - 2280 cm^{-1}) y la mezcla se enfría a temperatura ambiente para dar el agente dispersante 6 (comparativa).

55

EJEMPLO 7 (agente dispersante 7)

60 Se cargan 164,0 g (308,4 mol) de Desmodur® N 3900 y 500,0 g de propilenglicol monometil éter acetato en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.

65 Se añaden bajo agitación 185,0 g (308,4 mol) de Jeffamine® M600 de Huntsman Corp. (EE. UU.), una poli (oxipropileno) poli (oxietileno) amina con relación molar entre oxipropileno y grupos oxietileno 9/1 y $MW_w=600$ g / mol. La temperatura de reacción aumenta en 6°C.

La reacción se lleva a cabo hasta que el contenido de grupos NCO sea constante, para obtener una

ES 2 668 947 T3

solución de Aducto 4 en acetato de éter monometílico de propilenglicol.

Se agregan a la solución 27,6 g (205,6 mol) de ácido dimetilolpropiónico.

- 5 La mezcla de reacción se calienta luego hasta 80°C y luego se agregan 0,34 g de tris (neodecanoato) de bismuto (catalizador).

La reacción se lleva a cabo a 80°C, hasta que el contenido de grupos NCO en el prepolímero sea constante.

- 10 A aproximadamente 80°C, se añaden 123,4 g (205,6 mol) de Jeffamine® M600 con agitación.

- Después de aproximadamente 10 minutos, la desaparición de los grupos NCO se detecta por análisis IR de la mezcla (en particular, con la desaparición de la banda IR en la onda número 2260 - 2280 cm⁻¹) y la mezcla se enfría a temperatura ambiente para dar el agente dispersante 7.
- 15

EJEMPLO 8 (Agente dispersante 8)

- 20 Se cargan 57,3 g (108,7 mol) de Desmodur® N 3900 y 500,0 g de propilenglicol monometil éter acetato en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.

- 25 Se añaden bajo agitación 217,4 g (108,7 mol) de Jeffamine® M2005. La temperatura de reacción aumenta en 6 ° C.

La reacción se lleva a cabo, hasta que el contenido de grupos NCO sea constante, para obtener una solución de Aducto 1 en acetato de éter monometílico de propilenglicol.

- 30 Se añaden a la solución 7,3 g (54,4 mol) de ácido dimetilolpropiónico. La mezcla de reacción luego se calienta hasta 80 ° C y luego se agregan 0,51 g de tris (neodecanoato) de bismuto (catalizador).

La reacción se lleva a cabo a 80°C, hasta que el contenido de grupos NCO en el prepolímero sea constante.

- 35 A aproximadamente 80°C, se añaden 217,4 g (108,7 mol) de Jeffamine® M2005 bajo agitación.

- Después de aproximadamente 10 minutos, la desaparición de los grupos NCO se detecta por análisis IR de la mezcla (en particular, con la desaparición de la banda IR en la onda número 2260 - 2280 cm⁻¹) y la mezcla se enfría a temperatura ambiente para dar el agente dispersante 8.
- 40

EJEMPLO 9 (Agente dispersante 9)

- 45 Se cargan 77,3 g (145,4 mol) de Desmodur® N 3900 y 500,0 g de propilenglicol monometil éter acetato en un reactor equipado con termómetro, agitador y condensador, en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente.

- 50 Se añaden bajo agitación 290,8 g (145,4 mol) de Jeffamine® M2005. La temperatura de reacción aumenta en 6°C.

La reacción se lleva a cabo hasta que el contenido de grupos NCO sea constante, para obtener una solución de Aducto 1 en acetato de éter monometílico de propilenglicol.

- 55 Se añaden 15,6 g (116,3 mol) de ácido dimetilolpropiónico a la solución. La mezcla de reacción se calienta luego hasta 80°C y luego se agregan 0,70 g de tris(neodecanoato) de bismuto (catalizador).

La reacción se lleva a cabo a 80°C, hasta que el contenido de grupos NCO en el prepolímero sea constante.

- 60 A aproximadamente 80 ° C, se agregan 116,3 g (58,2 mol) de Jeffamine® M2005 bajo agitación.

- Después de aproximadamente 10 minutos, la desaparición de los grupos NCO se detecta por análisis IR de la mezcla (en particular, con la desaparición de la banda IR en la onda número 2260 - 2280 cm⁻¹) y la mezcla se enfría a temperatura ambiente para dar el agente dispersante 9.
- 65

Las características relevantes de los agentes dispersante 1 a 9 se resumen en la tabla 1. En la tabla 1 se

utilizan las siguientes abreviaturas:

- 5 PoliNCO = trímero de diisocianato (o poliisocianato, ejemplo 6 solamente).
- MPE₁ = polieteramina monofuncional de la etapa a.
- m/n = moles de trímero de diisocianato (o de poliisocianato, ejemplo 6 solamente) / moles de dioles.
- %DMPA = % mol de ácido dimetilolpropiónico en la suma de los dioles.
- D_{NI} = diol no carboxilado.
- 10 MPE₂ = polieteramina monofuncional de la etapa c.
- N 3900 = Desmodur® N 3900.
- N 3600 = Desmodur® N 3600.
- AD = Polurene® AD.
- JM2005 = Jeffamine® M2005.
- JM600 = Jeffamine® M600.
- 15 CHDM = ciclohexanodimetanol.
- BAP = bisfenol A propoxilado con dos mol de propileno anóxido.
- IPA = isopropanol.

20

Tabla 1

Ejemp.	poliNCO	MPE ₁	m/n	% DMPA	DNI	MPE ₂
1	N 3900	JM2005	1,50	50	CHDM	JM2005
2	N 3900	JM2005	1,50	100	-	JM2005
3	N 3600	JM2005	1,50	100	-	JM2005
4	N 3900	JM2005	1,50	50	BAP	IPA
5	N 3900	JM2005	1,33	67	BAP	JM2005
6*	AD	JM2005	1,50	50	CHDM	JM2005
7	N 3900	JM600	1,50	100	-	JM600
8	N 3900	JM2005	2,00	100	-	JM2005
9	N 3900	JM2005	1,25	100	-	JM2005
*comparativo						

25

Preparación de las tintas de inyección cerámicas.

30 Se han formulado nueve tintas de inyección cerámicas (tinta 1 a tinta 9) en una relación en peso de pigmento de silicato de circonio praseodimio / vehículo de 45/55 usando en cada una un agente dispersante diferente (tinta 1 con agente dispersante 1 y tinta 2 con agente dispersante 2, etc.) de acuerdo con la composición y porcentaje en peso mostrada en la tabla 2.

En la tabla 2 se usan las siguientes abreviaturas:

- 35 TPM = Dowanol® TPM de Dow
- TPB = Dowanol® TPB de Dow
- Isofol® 20 = 2-octil-dodecanol de Sasol

40 Para todas las formulaciones de tinta, el agente dispersante se agitó y se disolvió en Dowanol®TPM, Dowanol® TPB e Isofol® 20 en 5 minutos. Luego se añadió el pigmento y se mezcló durante 15 minutos.

El pigmento de silicato de circonio praseodimio tenía d₅₀ = 2,0 µm, medido por el análisis de tamaño de partícula (Mastersizer 2000, Malvern Instruments).

45 Se cargaron 1600 g de medios de molienda (YTZ® Grinding Media 0,3 mm, hecho de YTrium Stabilized Zirconia Grinding Beads, producido por Nikkato Corporation) y 480 g de la mezcla preparada como se describió anteriormente en un molino de bolas horizontal Netzsch (modelo Lab star) y se molieron durante 3 horas.

50

Tabla 2

Formulación de vehículo de tinta	
	% en peso
TPM	35
TPB	40
Isofol 20	15
Agente dispersante	10

5 Los rendimientos del agente dispersante se evaluaron midiendo la distribución del tamaño de partícula del pigmento en la tinta de inyección y las curvas reológicas de la tinta después de la molienda y la estabilidad después de 14 días de almacenamiento a 50°C.

10 Distribución del tamaño de partículas del pigmento después de la molienda, la reología y la estabilidad de las tintas.

15 Los tamaños de partícula del pigmento (d_{10} , d_{50} , d_{90}), según lo medido por un instrumento Masterster 2000 Malvern, 3 horas después de la molienda, se recogen en la tabla 3 junto con los valores de viscosidad a 329 s^{-1} velocidad de corte, a 35°C y 45°C. El agente dispersante de la tinta 6 comparativa se disolvió poco después de su preparación y su distribución de tamaño de partícula y estabilidad no pudieron medirse (n.d.).

20 La estabilidad de las tintas de inyección se evaluó mediante examen visual de su homogeneidad después del almacenamiento a 50°C durante 14 días.

"Bueno" significa que no se produce la formación de sedimentos, o que se forma un sedimento, pero que se puede redispersar de inmediato mediante agitación.

25 Los resultados de estabilidad también se compilan en la tabla 3.

Tabla 3

Tinta	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	Viscosidad, (35 ° C, 329 s^{-1} velocidad de corte, mPa*s)	Viscosidad (45 ° C, 329 s^{-1} velocidad de corte, mPa*s)	Estabilidad
1	0,165	0,363	1,243	23,9	17,6	bueno
2	0,200	0,314	0,493	19,0	14,9	bueno
3	0,221	0,365	0,607	27,0	21,2	bueno
4	0,212	0,420	1,305	20,0	15,3	bueno
5	0,211	0,426	0,919	18,6	14,4	bueno
6*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
7	0,208	0,396	0,758	25,6	22,4	bueno
8	0,203	0,318	0,500	19,0	14,9	bueno
9	0,209	0,343	0,568	22,3	16,5	bueno
*comparativo						

REIVINDICACIONES

- 5
1. Poliuretano carboxilado obtenido mediante:
- 10 a. la reacción de m moles de un trímero de diisocianato con m moles de un polieteralcohol monofuncional o polieteramina monofuncional que tiene un peso molecular medio ponderado de 500 a 4.000 para obtener un aducto;
- 15 b. la reacción del aducto anterior con n moles de uno o más dioles, comprendiendo la relación molar m/n entre 1,09 y 2,00, siempre que al menos uno de los dioles sea un diol carboxilado, los uno o más dioles carboxilados representan al menos el 40% en moles de los dioles y los dioles no carboxilados son dioles no iónicos y no ionizables, para formar un producto intermedio;
- 20 c. la reacción del producto intermedio con cantidades equivalentes, basadas en el contenido del grupo isocianato (NCO), de un polieteralcohol monofuncional o polieteramina monofuncional que tiene un peso molecular medio ponderado de 120 a 4.000, o de un C₁-C₈, monoalcohol de alquilo o alqueno lineal o ramificado, o de una C₁-C₈, monoamina primaria o secundaria de alquilo o alqueno lineal o ramificado.
2. Poliuretano carboxilado según la reivindicación 1 obtenido mediante reacción en la etapa a. de isocianuratos, iminoxadiazindionas o trímeros de biureth de diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos como los trímeros de diisocianato.
- 25 3. Poliuretano carboxilado según la reivindicación 2 obtenido por reacción en la etapa a. de la iminoxadiazindiona a partir del diisocianato de 1,6-hexametileno como trímero de diisocianato.
- 30 4. Poliuretano carboxilado según la reivindicación 1 obtenido mediante reacción en la etapa b. de dioles no iónicos o no ionizables que tienen un peso molecular de 62 a 400 Dalton.
- 35 5. Poliuretano carboxilado según la reivindicación 1 obtenido mediante reacción haciendo en la etapa b. del aducto con uno o más dioles, con la condición de que los uno o más dioles carboxilados represente al menos el 60% en moles de los dioles.
- 40 6. Poliuretano carboxilado según la reivindicación 1 obtenido mediante reacción en la etapa b. del aducto con n moles de uno o más dioles, comprendiendo la relación molar m/n entre 1,20 y 2,00.
- 45 7. Poliuretano carboxilado según la reivindicación 1 obtenido mediante reacción en la etapa a. del trímero de diisocianato con una polieteramina monofuncional que tiene un peso molecular medio ponderado de 800 a 4.000.
8. Tinta de inyección cerámica que comprende un poliuretano carboxilado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y pigmentos inorgánicos cerámicos que tienen un tamaño medio de partícula entre 0,1 y 0,8 μm, dispersándose los pigmentos en un medio orgánico.
9. Procedimiento para decorar cuerpos cerámicos cocidos o sin cocer mediante impresión por inyección de tinta que comprende las siguientes etapas:
- 50 i. una tinta de inyección cerámica según la reivindicación 8, que se prepara moliendo un pigmento cerámico inorgánico en un medio orgánico, en presencia del poliuretano carboxilado;
- 55 ii. un esmalte se extiende sobre la superficie de un cuerpo cerámico cocido o sin cocer;
- iii. la decoración se realiza mediante impresión por inyección de tinta sobre el cuerpo cerámico cocido o sin cocer utilizando una o más tintas de inyección cerámica de acuerdo con el punto i.;
- 60 iv. el cuerpo cerámico se cuece a una temperatura comprendida entre 900 y 1250°C durante 15 a 240 minutos.
10. Procedimiento para decorar sustratos de vidrio mediante impresión de inyección de tinta que comprende las siguientes etapas:
- 65 i. una tinta de inyección cerámica según la reivindicación 8, que se prepara moliendo un pigmento cerámico inorgánico en un medio orgánico, en presencia del poliuretano carboxilado;

ES 2 668 947 T3

- II. una frita de vidrio que se dispersa en un medio orgánico en presencia de un agente dispersante y se muele para obtener una dispersión de frita de vidrio;
- 5 III. la tinta de inyección cerámica del punto I y la dispersión de frita de vidrio del punto II se mezclan para formar una tinta de inyección para sustratos de vidrio;
- 10 IV. la decoración se realiza mediante impresión por inyección de tinta sobre el sustrato de vidrio mediante el uso de una o más tintas de inyección para sustratos de vidrio de acuerdo con el punto III;
- V. el sustrato de vidrio se calienta a una temperatura comprendida entre 500 y 700 ° C durante 1 a 30 minutos.

Fig. 1

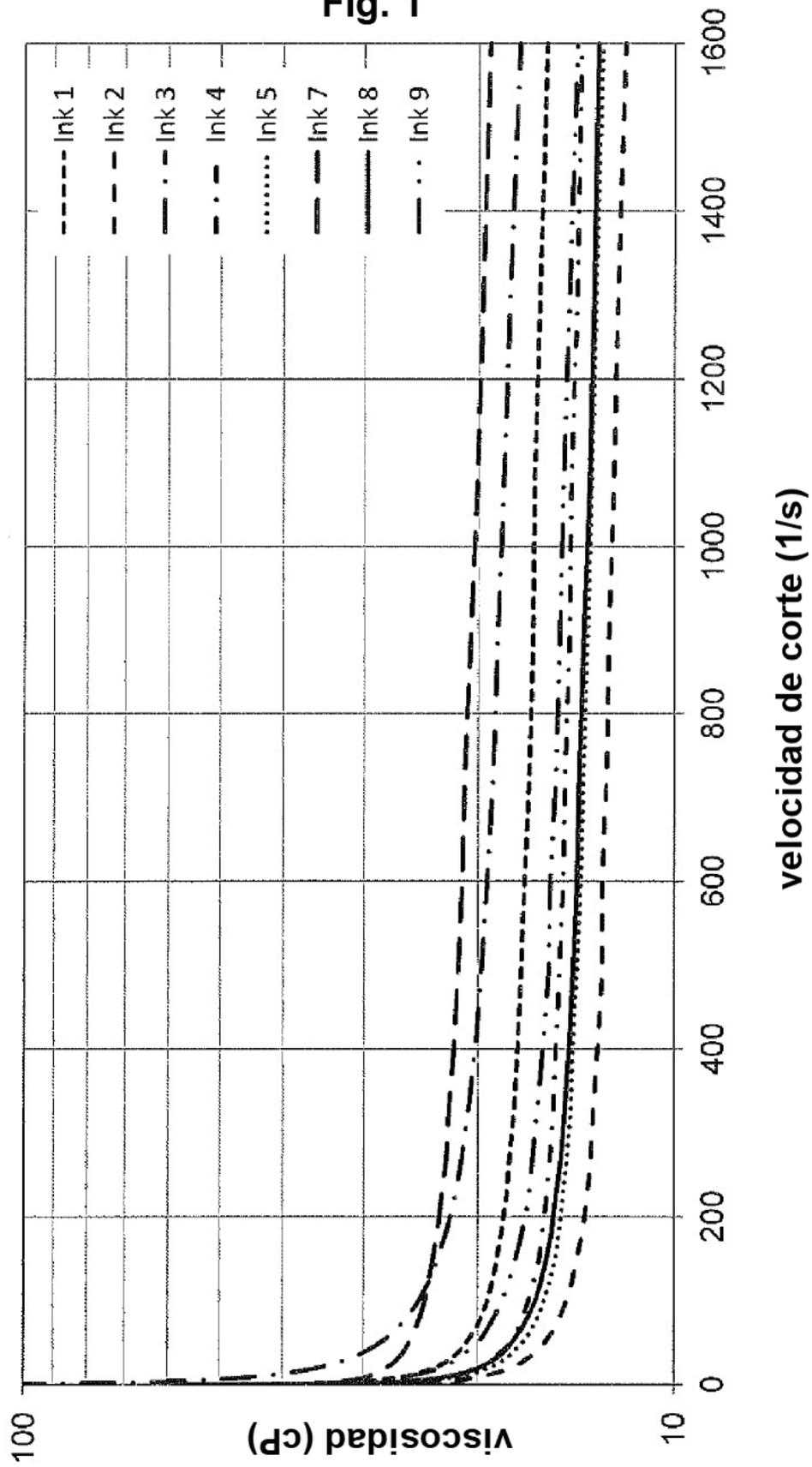


Fig. 2

