

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 757**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/322** (2014.01)  
**C03C 8/00** (2006.01)  
**C09D 11/38** (2014.01)  
**C03C 3/093** (2006.01)  
**C03C 8/04** (2006.01)  
**C03C 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2015 PCT/EP2015/065976**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16008848**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2015 E 15736510 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 3169735**

54 Título: **Tinta cerámica para impresión por inyección para vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida, y su empleo**

30 Prioridad:

**14.07.2014 DE 102014010335**

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

**24.07.2018**

73 Titular/es:

**SCHOTT AG (100.0%)  
Hattenbergstrasse 10  
55122 Mainz, DE**

72 Inventor/es:

**MIX, CHRISTIAN;  
BOCKMEYER, MATTHIAS;  
SCHWALL, MICHAEL;  
WEBER, URBAN y  
HERRMANN, JOCHEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 676 757 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 cerámica para impresión por inyección para vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida, y su empleo

5 La presente invención se refiere a una tinta cerámica para impresión por inyección para vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida, y a su empleo.

Como es sabido, para la decoración de partículas de vidrio o cerámica de vidrio se emplean pinturas cerámicas, que contienen fritas de vidrio y, en caso dado, uno o varios componentes colorantes, como pigmentos, así como cargas, que sirven para la mejora de propiedades físicas y químicas de la pintura cerámica.

10 Habitualmente se entiende por "frita de vidrio" un producto intermedio en la producción de fusiones vítreas. La frita de vidrio es un vidrio de grano fino grueso-poroso, que se ha producido mediante el enfriamiento brusco de una cantidad de materia prima fundida a altas temperaturas, y se moltura finamente a continuación. La frita de vidrio se emplea como materia prima para la producción de esmaltes. La producción de esmaltes se efectúa mediante la fusión de la frita de vidrio y componentes añadidos, como pigmentos colorantes o cargas, sobre una pieza de trabajo de metal o vidrio. Por lo tanto, las pinturas cerámicas también se denominan frecuentemente  
15 esmaltes o esmaltes vitrificados.

La producción de una frita de vidrio se efectúa mediante la fusión y el subsiguiente enfriamiento brusco de una masa vítrea. La frita de vidrio obtenida se moltura a un tamaño de partícula apropiado, a modo de ejemplo  $\leq 20$   $\mu\text{m}$ , y en caso dado se mezcla con aditivos, como pigmentos, cargas y similares. A modo de ejemplo, el polvo se amasa entonces con un agente de suspensión o se suspende por medio de un procedimiento de impresión  
20 apropiado sobre el objeto a decorar. A continuación se efectúa el proceso de cochura, ablandándose la frita de vidrio y formándose un flujo vítreo sobre la superficie de sustrato soporte, insertándose los aditivos y fijándose los mismos sobre el sustrato soporte. Por lo tanto, por debajo de la temperatura de conformación del sustrato soporte debe tener lugar una adherencia suficiente de la pintura cerámica. Para la decoración de vidrios, como vidrios de borosilicato, es necesario emplear fritas de vidrio de bajo punto de fusión, que son cochurables por debajo de  $1000^{\circ}\text{C}$ .

25 Para estas bajas temperaturas de cochura es una posibilidad emplear fritas de vidrio con un contenido en plomo elevado, que se utiliza para la reducción de la temperatura de cochura. No obstante, las propiedades tóxicas de las fritas de vidrio que contienen plomo requieren un tratamiento especial respecto al manejo y a la eliminación de los productos decorados con las mismas. Por consiguiente, generalmente existe una demanda de fritas de vidrio exentas de plomo.

30 El intervalo de fusión y la dilatación térmica de una frita de vidrio están interrelacionados a través de la forma de la curva de energía potencial de las interacciones químicas en el vidrio. Cuanto más elevado es el umbral de energía que se debe superar para romper fuerzas químicas atractivas en una sustancia, tanto más elevada es la temperatura de fusión y tanto menor es la dilatación térmica de esta sustancia. Por lo tanto, una baja dilatación térmica se acopla a una temperatura de reblandecimiento elevada. Ya que las interacciones químicas en fritas de vidrio son más  
35 débiles, se facilita un intercambio iónico mediante sustancias atacantes. La estabilidad química descende de este modo. Estas relaciones conducen a que, en el caso de reducción del intervalo de cochura de una frita de vidrio mediante la modificación de la composición química de la frita de vidrio, aumente la dilatación térmica y se reduzca la estabilidad química. Se entiende por intervalo de cochura de una frita de vidrio la temperatura a la que la frita de vidrio a fundir alcance generalmente viscosidades de  $10^4$ - $10^{7,6}$ . Este intervalo de viscosidad posibilita una buena  
40 humectación del material soporte a decorar, de modo que se da una buena adherencia de la decoración. Menores viscosidades de la pintura cerámica conducirían a decoraciones poco nítidas y mayores viscosidades conducirían a una adherencia insuficiente, de modo que es ventajoso ajustar el intervalo de viscosidad descrito.

Por lo demás, se debe considerar la resistencia a la flexotracción de un sustrato decorado, que depende predominantemente de las tensiones entre pintura y sustancia soporte que se desarrollan durante el enfriamiento.  
45 Las causas de las tensiones se basan en la diferente dilatación térmica y elasticidad de sustrato soporte y pintura cerámica. Por lo tanto, una diferencia de las dilataciones térmicas conduce a la formación de microgrietas, que reducen claramente el módulo de elasticidad y la estabilidad al choque térmico del sustrato decorado.

La adherencia de la frita de vidrio a fundir en el sustrato soporte es ocasionada por procesos de disolución y difusión en la cochura. En este caso tiene lugar un intercambio iónico, cuya causa es el gradiente de concentración entre  
50 flujo vítreo (frita de vidrio fundida) y sustrato soporte. Especialmente iones con radios reducidos y enlace débil en el retículo vítreo, como por ejemplo  $\text{Li}^+$  o  $\text{Na}^+$ , se difunden muy rápidamente y en profundidad en el sustrato soporte, mientras que iones grandes, como  $\text{Pb}^{2+}$  o  $\text{Bi}^{3+}$ , solo recorren tramos muy cortos. En especial  $\text{Li}^+$  influye en gran medida sobre el sustrato soporte. Mediante empleo de iones  $\text{Li}^+$  se pueden producir fritas de vidrio de bajo punto de fusión con dilataciones térmicas relativamente reducidas. No obstante, el ion móvil se puede difundir en el sustrato  
55 soporte durante el proceso de cochura, mientras que  $\text{Na}^+$  puede migrar del sustrato soporte al flujo vítreo. De este

modo, por regla general, la dilatación térmica se reduce en el sustrato soporte y aumenta en el esmalte.

Por consiguiente, en base a las relaciones descritas es difícil poner a disposición una composición apropiada para una frita de vidrio con las propiedades deseadas.

5 Por el estado de la técnica se han dado a conocer algunos procedimientos para la decoración de vidrio y cerámica de vidrio. Los procedimientos de impresión se basan, a modo de ejemplo, en sistemas de tinta. La mayor parte de tintas son tintas orgánicas, o también inorgánicas. Las tintas orgánicas se emplean típicamente para la serigrafía, impresión por inyección y tampografía, y están constituidos por colorantes orgánicos y resinas junto con otras sustancias químicas, que se endurecen en el transcurso del tiempo. Las resinas contenidas se mezclan habitualmente para polimerizarse a continuación. Las tintas inorgánicas comprenden colorantes minerales y  
10 materiales minerales que se calientan y se funden tras la aplicación a temperaturas elevadas, para unirse de este modo con la superficie del sustrato y formar una unión permanente. Los componentes de tintas orgánicas se descomponen generalmente a temperaturas tan elevadas, generalmente para dar componentes gaseosos en gran parte. Aunque las tintas se describen como "inorgánicas", éstas pueden contener también pequeñas cantidades de materiales orgánicos. Además, también se pueden emplear aglutinantes de sol-gel, constituidos por precursores orgánicos, que permanecen como esqueleto inorgánico estructurante tras la coadura.

En especial la impresión por inyección como técnica de impresión o revestimiento tiene una pluralidad de ventajas. Ésta puede generar impresiones con calidad elevada a altas velocidades. Como procedimiento sin contacto se puede emplear para imprimir una pluralidad de sustratos soporte con diferente calidad de superficie. La imagen a imprimir se almacena digitalmente, de lo cual resulta un manejo sencillo. Además, la impresión se puede variar, o  
20 bien modificar de manera sencilla y rápida, no es necesaria una parada o una interrupción para la limpieza entre diferentes impresiones. El consumo de tinta se ajusta según demanda, de modo que se minimizan pérdidas.

Por lo tanto, sigue existiendo una necesidad de poner a disposición pinturas cerámicas en forma de tintas cerámicas, que sean apropiadas en especial para vidrio y/o cerámicas vítreas de expansión reducida, y se puedan aplicar en impresión por inyección. No obstante, los requisitos en las propiedades fisicoquímicas de tal tinta son muy elevados debido al pequeño tamaño de las toberas en un cabezal de impresión por inyección. En este caso juegan un papel los tamaños de partícula y la viscosidad de la tinta, la calidad de pigmento y frita de vidrio, en especial para impedir un bloqueo, o bien obturación de las toberas, y garantizar una impresión fluida.

Una frita de vidrio es un material amorfo, mientras que los pigmentos inorgánicos empleados son frecuentemente cristalinos. En general, las fritas son materiales duros con una abrasividad elevada. Por lo tanto, existe el peligro de que las toberas de una impresora de chorro de tinta se pulan y se desgasten de este modo. Otro problema consiste en que tanto los materiales de la frita de vidrio, como también los pigmentos inorgánicos, son materiales con densidad relativamente elevada, de modo que las composiciones se disgregan más fácilmente y precipiten más que en el caso de tintas de inyección convencionales. Ya que la viscosidad de tintas de inyección es generalmente muy reducida, a modo de ejemplo en comparación con pastas de serigrafía, es un requisito poner a disposición una  
30 pintura estable a la sedimentación con una calidad constante. Además es necesario poner a disposición una pintura que presente una tixotropía y cumpla tanto los requisitos del cabezal de impresión, como también en la imagen posterior. En este caso juega un papel especialmente la elevada nitidez de contornos en la imagen posterior. Por lo tanto, es extraordinariamente difícil poner a disposición una tinta que sea apropiada para la impresión por inyección basándose en un polvo colorante (frita de vidrio y pigmento).

40 En la literatura existen algunas propuestas para poner a disposición una frita de vidrio, que también se emplea en parte para la impresión por inyección: de este modo, el documento DE 10 2008 052 339 A1 da a conocer una composición para la producción de una superficie reducida teñible con compuestos de cobre, comprendiendo la composición un agente dispersante, al menos una frita de vidrio, y al menos un agente reductor, pudiendo estar contenido el agente reductor ya en la frita de vidrio. La formulación también puede contener adicionalmente aditivos, como humectantes o dispersantes. El agente reductor sirve para la reducción de cobre y, por consiguiente, para el teñido de rojo. Mediante otros aditivos se puede obtener un desplazamiento de color de la frita de vidrio. El diámetro de partícula ( $d_{90}$ ) de los componentes sólidos de la composición asciende a lo sumo a 100  $\mu\text{m}$ . El procedimiento de revestimiento es, a modo de ejemplo, un procedimiento de pulverización, serigrafía, procedimiento de inyección de tinta o una calcomanía. En este caso no se describe una adaptación a las propiedades del sustrato soporte en forma  
50 de vidrio y/o cerámica de vidrio por medio del coeficiente de dilatación térmico (CTE, coefficient of thermal expansion). Además, la composición no contiene agente aglutinante.

El documento EP 1 840 178 A1 da a conocer una tinta para la decoración de productos, que se someten a un tratamiento térmico debido a la fabricación. La tinta se aplica a través de un procedimiento de inyección. Ésta está constituida por una proporción de producto sólido formado por materiales inorgánicos y una proporción líquida, no acuosa. La tinta resiste temperaturas entre 500 y 1300°C. La proporción de producto sólido es responsable de la coloración de las tintas aplicadas, mientras que la proporción líquida de la tinta pone a disposición las propiedades necesarias respecto a la elaborabilidad. El tamaño de partícula de los pigmentos se sitúa preferentemente en < 5  $\mu\text{m}$ . La elaborabilidad de la tinta se sitúa en temperaturas entre 40 y 80°C, de modo que en este caso se debe

emplear un cabezal calentable y no es posible una aplicación a temperatura ambiente. Las propiedades descritas se obtienen mediante una mezcla especial de disolventes polares y apolares, aditivos dispersantes y aditivos para la estabilización. No se menciona un empleo sobre vidrio y/o cerámica de vidrio, a tal efecto falta además la adaptación de las propiedades al sustrato soporte en forma de vidrio y/o cerámica de vidrio a través de los coeficientes de dilatación térmicos (CTE), así como la producción de la adherencia al sustrato soporte mediante una proporción que se funde.

En el documento EP 1 928 963 B1 se describe una tinta de inyección para la impresión de superficies cerámicas, y en especial para superficies de vidrio. La tinta se aplica por medio de procedimientos de inyección sobre la superficie, y sirve para la generación de una superficie de aspecto corroído. La tinta está constituida por un soporte líquido, partículas submicrónica de una frita de vidrio con un punto de fusión por debajo de 600°C, y partículas submicrónicas de una frita que contiene cinc, constituida por SiO<sub>2</sub>, ZnO y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o una combinación con partículas de óxido metálico, que presentan un punto de fusión que se sitúa al menos 50°C por encima del punto de fusión de las partículas citadas en primer lugar. Mediante la fusión de la frita de vidrio, pero no de las partículas no teñidas de punto de fusión más elevado, se llega a una dispersión lumínica, que concede una óptica corroída a la superficie. La tinta puede contener también un aglutinante orgánico polimerizable, que se puede reticular bajo adición de un iniciador UV mediante radiación UV. La tinta propuesta presenta un flujo vítreo completamente diferente al flujo vítreo según la invención, ya que las partículas submicrónicas de punto de fusión más elevado de una frita de vidrio no se funden junto con la otra frita de vidrio, de modo que no se obtiene un CTE adaptado para el sustrato soporte. Además, las partículas de vidrio de punto de fusión más elevado conducen a una cierta porosidad del esmalte, lo que produce una superficie rugosa. Por consiguiente, no es posible en absoluto un revestimiento liso sin grietas de una cerámica de vidrio con esta tinta. Esta tinta tampoco contiene pigmentos y, por lo tanto, tampoco sirve para la decoración colorante de vidrio o superficies de cerámica de vidrio. El aglutinante orgánico polimerizable descrito, que sirve para la fijación y conformación de la tinta de impresión hasta la fusión de la frita de vidrio, se puede reticular directamente tras el estampado mediante radiación UV.

El documento EP 2 233 539 A1 se refiere a una tinta para la impresión de superficies cerámicas, y especialmente para superficies de vidrio, a través de un procedimiento de inyección. La tinta contiene nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y puede contener opcionalmente también un pigmento. La tinta posee una viscosidad por debajo de 20 cPs a la temperatura de la impresión, situándose ésta típicamente entre 35 y 45°C, y contiene pigmentos estables térmicamente con un tamaño de partícula por debajo de 1,2 µm, un disolvente, que es líquido a temperatura ambiente, y partículas submicrónicas, que sirven como fritas de vidrio. La fritas de vidrio es típicamente una combinación de SiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como disolvente pueden servir mezclas orgánicas o basadas en agua. La tinta contiene adicionalmente al menos un aditivo dispersante o humectante. Por lo demás, la composición de tinta contiene un aglutinante orgánico, que se puede reticular también mediante radiación UV. En el caso de esta tinta se parte de un flujo vítreo diferente al correspondiente a la invención, ya que la tinta aplicada no está adaptada para el sustrato soporte respecto al CTE. Una cerámica de vidrio impresa con esta tinta no cumpliría las propiedades de producto requeridas.

El documento US 2004/0018931 A1 describe además composiciones que se pueden aplicar sobre sustratos cerámicos, conteniendo las composiciones preferentemente un 11-52 % en peso de SiO<sub>2</sub>, un 3,4-40 % en peso de TiO<sub>2</sub>, hasta un 75 % en peso de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hasta un 40 % en peso de ZnO, situándose la suma de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO entre un 15 y un 85 % en peso de la composición. Para la aplicación de la composición se puede emplear la impresión por inyección.

El documento US 2013/0265376 A1 da a conocer una composición de tinta de inyección que se puede aplicar sobre superficies de vidrio o cerámica y conduce a una apariencia brillante, mate o metálica tras la coadura. La tinta contiene disolventes, aditivos dispersantes y sustancias inorgánicas, que pueden ser una fritas de vidrio y/u óxidos cristalinos, que no deben ser colorantes. Preferentemente no deben estar contenidos pigmentos cerámicos. No se menciona el CTE, de modo que tampoco se describe una capa que posibilite una adaptación del CTE al sustrato soporte. Una cerámica de vidrio impresa con esta tinta no cumpliría las propiedades de producto requeridas.

El documento WO 2005/052071 A1 se refiere a una tinta para la impresión digital, que comprende partículas de al menos una fritas de vidrio o metal, siendo el tamaño de partícula menor que 2 µm, así como un medio en el que se dispersan estas partículas. El medio es agua, alcohol o un disolvente orgánico. Por lo demás, la tinta puede presentar polímeros filmógenos, aditivos dispersantes, aditivos reológicos, antiespumantes, biocidas, agentes adhesivos y colorantes. Según los ejemplos se emplean fritas de silicato de bismuto y de silicato de plomo. En este caso se parte de un flujo vítreo, que no posibilita a la capa una adaptación del CTE al sustrato soporte. Por consiguiente, con esta tinta no es posible una impresión de una cerámica de vidrio cumpliendo las propiedades de producto deseadas. Los aglutinantes orgánicos polimerizables descritos se descomponen habitualmente a temperaturas entre 150 y 400°C, es decir, mucho antes de fundirse la fritas de vidrio.

En el documento EP 2 562 144 A2 se describe un procedimiento para la obtención de un efecto metálico sobre una base cerámica mediante impresión por inyección, estando constituida la formulación vítrea original por dos compuestos separados: un esmalte con una parte de óxidos para la obtención del efecto metálico, que se aplica de

modo convencional sobre la base cerámica, así como una tinta metálica con los demás oxígenos necesarios, que se aplica sobre la anterior capa mediante impresión por inyección, y se concluye con un procedimiento de combustión. La tinta metálica contiene como componentes esenciales  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La composición vítrea original de vidrio contiene óxidos de Si, Al, P y Li. Esta carga se diferencia básicamente de la presente invención.

5 El documento US 4 004 935 da a conocer además una composición vítrea original sensiblemente exenta de plomo para la formación de un esmalte con un brillo de 9 – 55 unidades, medido a  $45^\circ$  en artículos cerámicos, si se cochura a una temperatura de 950 a 1200°C, que comprende una frita finamente distribuida, un óxido de silicio cristalino no sinterizado, agua y, en caso dado, arcilla, comprendiendo la frita como componentes esenciales:  $\text{SiO}_2$ : 25 - 55 % en moles,  $\text{TiO}_2$ : 7 – 20 % en moles, óxidos metálicos alcalinos: 10 - 25 % en moles, óxido de estroncio, calcio o  
10 magnesio: 5 - 15 % en moles,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5 – 15 % en moles y  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 0 – 10 % en moles, aumentándose el contenido en óxido de silicio de la composición vítrea original definitiva de un 5 a un 28 % en peso de  $\text{SiO}_2$  respecto al contenido en  $\text{SiO}_2$  de la frita. No se mencionan impresión por inyección ni tintas de impresión por inyección.

El documento WO 2013/124506 A1, o bien el documento EP 2 818 523 A1, se refiere a una composición de tinta para la decoración de sustratos no porosos, estando constituida la frita de vidrio principalmente por óxidos de Si, B y Zn, u óxidos de Si, B, Bi y Zn y sales (véase párrafo [0024]). No se menciona  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como componente de la frita de vidrio.  
15

El documento WO 2005/052071 A1 describe composiciones para impresión de tinta digital, empleándose como fritas de vidrio fritas de vidrio de borosilicato de bismuto y fritas de vidrio de borosilicato de plomo.

El documento EP 2 684 920 A2 se ocupa de un panel de vidrio sobre el que se imprimen imágenes, a modo de ejemplo por medio de impresión por inyección. Las fritas de vidrio descritas están compuestas por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  (véase párrafo [0038]), describiéndose en los ejemplos 1 a 3, a modo de ejemplo, la frita de vidrio JFC-004, una frita de vidrio de borosilicato de bismuto de Johnson Matthey.  
20

El documento EP 2 546 208 A1 se refiere a composiciones que muestran un efecto helado (“apariencia helada”) tras la impresión sobre un sustrato de vidrio o cerámica de vidrio. Según el párrafo [0048], la frita de vidrio puede presentar óxidos, a modo de ejemplo, de silicio, litio, potasio, calcio, aluminio, plomo, cinc, bismuto, titanio, circonio, sodio, boro, estaño, vanadio, molibdeno, magnesio y otros. En las formas de realización se emplea la frita de vidrio B5317F, es decir, una frita de vidrio de borosilicato que contiene bismuto (véase también el párrafo [0080]).  
25

El documento WO 2015/003736 A1 se refiere a una tinta de inyección cerámica. Las formulaciones contienen bismuto (véase, a modo de ejemplo, la formulación 1 en la página 4 y la formulación 3 en la página 5), o contienen un 10 – 40 % en peso de  $\text{ZnO}$  (véase, a modo de ejemplo, la formulación 2 en la página 4).  
30

La temperatura de cochura menor deseada para una tinta cerámica, o bien frita de vidrio, de  $< 1000^\circ\text{C}$ , conduce a una dilatación térmica más elevada de la tinta, o bien frita de vidrio, frente al sustrato soporte en forma de vidrio o cerámica de vidrio de expansión reducida. En el mejor de los casos, las tintas cerámicas exentas de plomo disponibles comercialmente, en especial las ofrecidas para la decoración de vidrios, contienen fritas de vidrio con dilataciones térmicas mínimas, de aproximadamente 6 ppm/K ( $= 6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) en el intervalo de temperaturas de 20 a 300°C. No obstante, a modo de ejemplo los vidrios de borosilicato presentan un coeficiente de dilatación térmico de aproximadamente (3 a 4)\*ppm/K. Debido a la diferencia de coeficientes de dilatación térmica entre la tinta empleada, o bien la frita de vidrio pigmentable y el sustrato soporte, y en base a la difusión que se produce durante el proceso de cochura, en la tinta cerámica se forman tensiones por tracción durante el enfriamiento. En el caso de grandes tensiones por tracción, en la tinta cerámica se puede llegar a la formación de grietas, que llegan hasta el sustrato soporte. También se puede descascarillar la tinta cerámica, desprendiéndose grandes fragmentos en la superficie del sustrato soporte. Por consiguiente, las resistencias a la flexotracción de estos artículos de vidrio o cerámica de vidrio decorados son completamente insuficiente para la mayor parte de aplicaciones.  
35  
40

Por lo tanto, la presente invención toma como base la tarea de poner a disposición una tinta cerámica para la impresión por inyección, que no mostrara, o mostrara solo en medida muy subordinada los inconvenientes descritos anteriormente, que son conocidos por el estado de la técnica. Ésta debía ser apropiada en especial para vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida, especialmente para vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida con un coeficiente de dilatación térmico (CTE)  $< 5$  ppm/K, en especial con CTE  $< 4,5$  ppm/K, de modo especialmente preferente con CTE  $< 3,4$  ppm/K, y conducir a una clara reducción de la tensión que se produce entre tinta y sustrato soporte en comparación con tintas conocidas hasta la fecha, debido a su baja dilatación térmica y a su poder de difusión reducido.  
45  
50

La tarea descrita anteriormente se soluciona mediante la puesta a disposición de una tinta de impresión por inyección cerámica para vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida como sustrato soporte, presentando el sustrato soporte un coeficiente de dilatación térmico  $\alpha_{\text{sub}}$  de  $< 5,0$  ppm/K en el intervalo de temperaturas de 20 a 300°C, que comprende al menos una frita de vidrio exenta de plomo y cadmio, al menos un  
55

## ES 2 676 757 T3

pigmento, al menos un agente dispersante, al menos un disolvente y al menos un aglutinante, presentando la frita de vidrio la siguiente composición:

45 - 85 % en peso de  $\text{SiO}_2$

2 - 20 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

5 0 - 23 % en peso, preferentemente un 0 - 18 % en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$

0 % en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

0 - 15 % en peso, preferentemente un 1 - 15 % en peso, de modo aún más preferente un 1 - 12 % en peso, de modo especialmente preferente un 1 - 9 % en peso de óxidos alcalinos

0 - 18 % en peso de óxidos alcalinotérreos

10 0 - 7 % en peso de  $\text{ZnO}$

0 - 3 % en peso de  $\text{TiO}_2$

0 - 5 % en peso de  $\text{ZrO}_2$

0 - 2 % en peso de halogenuros,

15 presentándose una diferencia  $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_{\text{sub}}$  lo menor posible entre el coeficiente de dilatación térmico  $\alpha$  de la frita de vidrio y el coeficiente de dilatación térmico  $\alpha_{\text{sub}}$  del sustrato soporte en forma de vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida respectivamente en el intervalo de temperaturas de 20 a 300°C, presentando la frita de vidrio preferentemente un coeficiente de dilatación térmico de  $\alpha < 6$  ppm/K en el intervalo de temperaturas de 20 a 300°C, y ascendiendo preferentemente a  $\Delta\alpha < 6$  ppm/K, de modo especialmente preferente a  $\Delta\alpha < 4$  ppm/K, de modo muy especialmente preferente a  $\Delta\alpha < 3$  ppm/K.

20 La composición de la frita de vidrio da por resultado un 100 % en peso.

25 Las tintas cerámicas cochuradas según la invención muestran una dilatación térmica convenientemente reducida y un bajo poder de difusión en comparación con tintas conocidas hasta la fecha. De este modo se reducen claramente las tensiones entre una decoración cerámica a generar de este modo y un sustrato soporte en forma de vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida. Por consiguiente, se pueden alcanzar resistencias a la flexotracción más elevadas (probadas con método de anillo doble según la norma DIN 52300, parte 5), y se puede evitar un descascarillamiento de la tinta cerámica cochurada sobre el sustrato soporte en forma de artículos de vidrio o cerámica de vidrio esmaltados. De este modo se obtiene una mejora esencial de las propiedades de producto requeridas. Entre éstas cuenta, a modo de ejemplo, la verificación de la adherencia de los esmaltes. En este caso, la capa decorativa cochurada se pega con una tira de película adhesiva transparente (Tesafilm R-tipo 30 104, firma Beiersdorf). La tira se frota firmemente y después se arranca de manera brusca. El control no se considera aprobado en ninguna, o se considera aprobado en muy pocas partículas adheridas a la película adhesiva. La tinta puesta a disposición según la invención cumple estos requisitos elevados en adherencia.

35 Ya que las tintas cerámicas según la invención están relacionadas estrechamente con las fritas de vidrio, las indicaciones y afirmaciones descritas en el presente documento son válidas generalmente para las tintas cerámicas y las fritas de vidrio igualmente, incluso si no se menciona esto en cada caso individual.

40 Por consiguiente, según la invención se pone a disposición una tinta para impresión por inyección cerámica, que comprende al menos una frita de vidrio para la producción de superficies enteras, de modo especialmente preferente decoración de filigrana estructurada de manera local de sustratos de vidrio de expansión reducida y/o de cerámica de vidrio de expansión reducida, en especial aquellos a base de vidrio de borosilicato, a modo de ejemplo con un coeficiente de dilatación térmico  $\alpha < 6$  ppm/K en el intervalo de temperaturas de 20 a 300°C.

45 Por lo tanto, de modo especialmente preferente, el material del sustrato soporte y la composición de la tinta cerámica, o bien de la frita de vidrio, se seleccionan de modo que se presente una diferencia  $\Delta\alpha$  lo menor posible entre el coeficiente de dilatación térmica  $\alpha$  de la frita de vidrio y el coeficiente de dilatación térmico  $\alpha_{\text{sub}}$  ( $\alpha_{\text{sub}} = \alpha$  del sustrato o del material soporte) del sustrato soporte en forma de vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida, de modo especialmente preferente es  $\Delta\alpha < 6$  ppm/K, en especial  $< 4$  ppm/K, de modo muy

especialmente preferente  $< 3$  ppm/K en el intervalo de temperaturas de 20 a 300°C. En formas preferentes de realización de la presente invención, también se puede obtener  $\Delta\alpha < 2,5$  ppm/K o  $\Delta\alpha < 2$  ppm/K o  $\Delta\alpha < 1,5$  ppm/K o  $\Delta\alpha < 1$  ppm/K en el intervalo de temperaturas de 20 a 300°C. Por consiguiente, según la invención se combinan de modo especialmente preferente tintas cerámicas, o bien fritas de vidrio de expansión reducida (con bajo coeficiente de dilatación térmico) y sustratos soporte de expansión reducida en forma de vidrio y/o cerámica de vidrio (con bajo coeficiente de dilatación térmico  $\alpha_{\text{sub}} < 5$  ppm/K en el intervalo de temperaturas de 20 a 300°C).

5 El coeficiente de dilatación térmico ( $\alpha$ ) de la frita de vidrio se puede determinar, a modo de ejemplo, en muestras de fundición en lingotes.

Los coeficientes de dilatación que se indican para la tinta cerámica se refieren siempre a la tinta cochurada.

10 El coeficiente de dilatación se puede determinar, por ejemplo, matemáticamente a partir de los coeficientes de dilatación/módulos E de los componentes inorgánicos. Esto se puede llevar a cabo también mediante una medida en el sistema cochurado, por ejemplo bajo flexión dependiente de la temperatura o con ayuda de investigaciones ópticas de tensión.

15 No obstante, los cálculos y las medidas se pueden llevar a cabo con dificultad, y requieren mucho tiempo. Por lo tanto, como criterio para que el coeficiente de dilatación de la tinta cerámica cochurada y el coeficiente de dilatación del sustrato soporte en forma de vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida se ajusten entre sí en medida suficiente, se recurre a la siguiente propiedad de la tinta cochurada: no se verifican (esencialmente) grietas, en especial grietas de craquelado, en grosores de decoración de más de 2,5  $\mu\text{m}$  en estado cochurado, presentando el sustrato soporte un bajo coeficiente de dilatación ( $\alpha_{\text{sub}}$ ) de  $< 3,4$  ppm/K en el intervalo de temperaturas de 20 a 300°C.

20 Mediante cochura de las fritas de vidrio junto con los aditivos indicados sobre un sustrato soporte en forma de vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida, de este modo se pueden obtener pinturas basadas en la tinta para impresión por inyección de la invención, con las propiedades deseadas. Los coeficientes de dilatación térmicos  $\alpha$  de la frita exenta de plomo y cadmio, o bien de las tintas cerámicas exentas de plomo y cadmio generadas a partir de la misma, presentan preferentemente un valor  $< 6,0$  ppm/K, de modo especialmente preferente  $< 5,5$  ppm/K, en especial  $< 5,0$  ppm/K, en el intervalo de temperaturas de 20 a 300°C, y se sitúan de modo muy especialmente preferente en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 4,5 ppm/K en el intervalo de temperaturas de 20 a 300°C.

30 Si se produce una tinta de impresión por inyección cerámica, que está constituida por frita de vidrio y aditivos (preferentemente pigmentos colorantes, agentes dispersantes, disolventes y aglutinantes), o bien contiene los mismos, la dilatación térmica de la tinta cerámica cochurada se puede diferenciar respecto a la de la frita de vidrio correspondientemente a los aditivos empleados. Correspondientemente a su dilatación térmica y a la cantidad añadida, el aditivo tiene igualmente una influencia sobre los coeficientes de dilatación térmicos de la tinta cerámica cochurada. Mediante la selección de aditivos apropiados se puede reducir ulteriormente la dilatación térmica de la tinta cerámica cochurada.

35 La temperatura de cochura de la tinta no se modifica, o apenas se modifica mediante la adición de aditivos. Sin embargo, la viscosidad del flujo vítreo puro (frita de vidrio fundida) por encima de la temperatura de transformación  $T_g$  con temperatura creciente aumenta más rápidamente que la de la tinta cerámica (frita de vidrio + aditivos). En este caso, se debe entender por aditivos contenidos en la tinta cerámica componentes estables térmicamente, que no interaccionan, o apenas interaccionan con el flujo vítreo durante el proceso de cochura. Por este motivo, la temperatura de cochura que es necesaria para una buena adherencia de la tinta cerámica cochurada sobre el sustrato soporte se aumenta generalmente con contenido en aditivos creciente en la tinta cerámica.

Como materia prima vítrea para la producción de la frita de vidrio se emplean materias primas vítreas conocidas por el especialista.

45 El contenido en  $\text{SiO}_2$  de un 45 a un 85 % en peso en la composición vítrea es conveniente, ya que contenidos menores conducen a que la estabilidad química sea demasiado reducida. Contenidos  $> 85$  % en peso son desventajosos, ya que la viscosidad aumenta demasiado y el esmalte ya no se funde uniformemente. De modo especialmente preferente, el contenido en  $\text{SiO}_2$  asciende a un 50 hasta un 80 % en peso, de modo muy especialmente preferente a un 55 hasta un 65 % en peso.

50  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reduce la tendencia a la cristalización, pero aumenta demasiado la temperatura de cochura con contenidos muy elevados, de modo que en la frita de vidrio según la invención se presenta un 2 a un 20 % en peso, de modo más preferente un 3 a un 19 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . También son preferentes composiciones vítreas que presentan un contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 2$  % en peso y  $< 20$  % en peso. De modo especialmente preferente, el contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  asciende a un 5 hasta un 15 % en peso, de modo muy especialmente preferente a un 7 hasta un 15 % en peso.

5 El contenido en  $B_2O_3$  asciende a un 0 hasta un 23 % en peso, preferentemente a un 0-18 % en peso. Esto es ventajoso, ya que la composición química permanece suficientemente estable y la viscosidad se sitúa en el orden de magnitud correcto. Las composiciones vítreas con contenidos en  $B_2O_3 > 23$  % en peso muestran el inconveniente de que la estabilidad química desciende y la evaporación de boro aumenta en gran medida, lo que modifica la composición. De modo especialmente preferente, el contenido en  $B_2O_3$  asciende a un 4 hasta un 15 % en peso, de modo muy especialmente preferente se puede presentar también un 7 a un 10 % en peso.

El contenido en  $Bi_2O_3$  asciende a un 0 % en peso.

10 Los óxidos alcalinos, preferentemente  $Li_2O$ ,  $Na_2O$  y  $K_2O$ , se emplean en un intervalo de un 0-15 % en peso, preferentemente un 1 a un 15 % en peso, de modo más preferente un 1 a un 9 % en peso. Un rebasamiento del intervalo es desfavorable, ya que el coeficiente de dilatación térmico (CTE) aumenta demasiado y el esmalte se puede desprender del sustrato por tensiones por tracción demasiado grandes. No obstante, los óxidos alcalinos pueden estar completamente ausentes o presentarse solo en el intervalo de un pequeño porcentaje, a modo de ejemplo un 1 a < un 5 % en peso. Esto tiene la ventaja de que el CTE sigue siendo reducido y, por lo tanto, se impide un desajuste de CTE. El contenido en óxido alcalino se puede situar también en el intervalo de un 1 a < un 8 % en peso, en especial un 1 a < un 7 % en peso, de modo muy especialmente preferente un 1 a < un 5 % en peso.

20 Los óxidos alcalinotérreos, preferentemente  $CaO$ ,  $BaO$ ,  $MgO$  y  $SrO$ , se emplean en un intervalo de un 0 a un 18 % en peso. Un rebasamiento del intervalo es desfavorable, ya que tanto aumenta el CTE, lo que conduce a tensiones por tracción, como también crece la tendencia a la cristalización, lo que conduce a esmaltes porosos. No obstante, los óxidos alcalinotérreos pueden estar completamente ausentes. Esto tiene la ventaja de que el CTE permanece reducido y se impide la cristalización. Preferentemente, el contenido en óxido alcalinotérreo asciende a un 0 hasta un 15 % en peso, de modo más preferente a un 0,1 hasta un 10 % en peso, de modo muy especialmente preferente a un 0,5 hasta un 8 % en peso.

Según una forma de realización preferente puede ser conveniente que el contenido en  $MgO$  se ajuste a < 0,5 % en peso o, de modo más preferente, < 0,1 % en peso.

25 Según otra forma de realización preferente, puede ser conveniente que el contenido en  $SrO$  se ajuste a < 5,0 % en peso o, de modo más preferente,  $\leq 4,5$  % en peso.

30 La suma de óxidos alcalinos y alcalinotérreos se puede ajustar preferentemente en el intervalo de un 0 a un 30 % en peso, preferentemente un 1 a un 25 % en peso, de modo más preferente un 1 a un 20 % en peso, de modo aún más preferente un 1 a un 15 % en peso, de modo muy especialmente preferente un 1 a < 10 % en peso. Esto es ventajoso, ya que los óxidos alcalinos y alcalinotérreos aumentan el coeficiente de dilatación térmico, de modo que el contenido en la composición vítrea se selecciona preferentemente reducido.

35  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  aumentan la estabilidad química y la temperatura de cochura de la frita de vidrio, de modo que el contenido para  $TiO_2$  no debía ser mayor que un 3 % en peso y el contenido para  $ZrO_2$  no debía ser mayor que un 5 % en peso. Preferentemente se emplea un 0,1 a un 3 % en peso, de modo aún más preferente un 0,1 a un 2 % en peso de  $TiO_2$ . Preferentemente se emplea un 0,1 a un 2 % en peso, de modo aún más preferente un 0,1 a un 1 % en peso de  $ZrO_2$ .

40 El óxido de cinc en la frita de vidrio sirve para reducir la temperatura de cochura y se emplea en contenidos de un 0 a un 7 % en peso. En el caso de rebasamiento del límite superior es desfavorable que la estabilidad química se reduzca y la evaporación de Zn se intensifique demasiado, lo que conduce a la modificación de la composición vítrea y modifica las propiedades del esmalte. Según una forma de realización preferente puede ser ventajoso un contenido en  $ZnO > 0$  % en peso, ya que la temperatura de cochura se reduce sin aumentar el CTE. De modo especialmente preferente, el contenido en  $ZnO$  asciende a un 0,1 hasta un 5 % en peso, de modo aún más preferente a un 0,1 hasta un 2,5 % en peso.

45 El contenido en halogenuro en la frita de vidrio, a modo de ejemplo cloruro, bromuro y/o fluoruro, no debía sobrepasar un 2 % en peso, ya que la estabilidad química desciende en caso contrario. No obstante, preferentemente se evita por completo un contenido en halogenuro en la composición vítrea.

Las fritas de vidrio descritas anteriormente están sensiblemente exentas de componentes no deseados, como  $PbO$  y  $CdO$ , es decir, estos compuestos no están presentes, excepto contenidos en impurezas inevitables. Además, preferentemente no están contenidos  $P_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ , fosfato y vanadio ( $V_2O_5$ ).

50 La frita de vidrio empleada según la invención presenta preferente un punto de reblandecimiento en el intervalo de 500 a 900°C.

Adicionalmente se pueden emplear óxidos colorantes, como  $CuO$ ,  $CoO$ ,  $Fe_2O_3$  y  $MnO$ , para el teñido de la frita de



vidrio, mediante lo cual se obtiene una frita de vidrio teñida previamente. En el ámbito de la invención, una frita de vidrio "teñida previamente" significa que la frita de vidrio empleada presenta ya un color seleccionado y ajustado de manera definida. El concepto "tinta" bzw. "teñido" se debe entender lo más ampliamente posible e incluir cualquier coloración conocida por el especialista. También se deben entender como color el blanco. La frita de vidrio teñida previamente puede ser opaca, translúcida o transparente. Son igualmente posibles transiciones entre los estados descritos.

Mediante una pigmentación apropiada de una frita de vidrio teñida previamente, ya con contenidos en pigmento relativamente reducidos se pueden producir pinturas cerámicas negras, que presentan un excelente poder cubriente sobre vidrio y/o cerámica de vidrio tras el proceso de cochura con grosores de capa reducidos, por ejemplo de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ . El contenido en pigmentos se sitúa de modo preferente en el intervalo de aproximadamente un 0,1 a un 40 % en volumen, de modo preferente en aproximadamente un 5 a un 40 % en volumen, y de modo especialmente preferente en un 15 a un 40 % en volumen.

No obstante, una frita de vidrio teñida previamente es preferente según la invención solo en el caso individual. No obstante, según la invención, en contrapartida a una frita de vidrio teñida previamente se emplean preferentemente fritas de vidrio que no están teñidas previamente, es decir, fritas de vidrio incoloras. La coloración de la tinta cerámica cochurada se obtiene mediante adición de uno o varios pigmentos en la presente invención.

Según la invención, la tinta de impresión por inyección cerámica cochurada se tiñe mediante empleo de al menos un pigmento. Se puede emplear cualquiera de los pigmentos conocidos para empleo por el especialista. El pigmento/los pigmentos se seleccionan(n) a partir del grupo de compuestos oxídicos inorgánicos de color e incoloros, a modo de ejemplo a partir de óxidos y/o espinelas, en especial óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de cerio, baddeleyita ( $\text{ZrO}_2$ ), óxidos/espinelas de cobalto, como espinelas de cobalto-aluminio, espinelas de cobalto-titanio, espinelas de cobalto-cromo, óxidos/espinelas de cobalto-níquel-manganeso-hierro-cromo, óxidos/espinelas de cobalto-níquel-cinc-titanio-aluminio, óxidos de hierro, óxidos de hierro-cromo, como hematita dopada ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ ), óxidos de hierro-cromo-estaño-titanio, espinelas de cobre-cromo, como  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , óxidos de níquel-cromo-antimonio-titanio, óxidos de titanio, óxidos/espinelas de circonio-silicio-hierro, como circonio dopado ( $\text{ZrSiO}_4 : \text{Pr, V, Fe}$ ) y mezclas de éstos.

Como pigmentos también entran en consideración todos los pigmentos de absorción concebibles, en especial pigmentos en forma de plaquetas y varillas. También es posible emplear pigmentos de efecto, en especial pigmentos de efecto revestidos.

Además se pueden añadir cargas a la capa, éstas pueden ser en especial: partículas de  $\text{SiO}_x$ , partículas de alúmina, ácidos silícicos pirógenos, bolas de vidrio cálcico-sódico, de aluminosilicato alcalino o borosilicato, bolas de vidrio huecas.

Según la invención se puede emplear un gran intervalo de agentes dispersantes. Éstos se seleccionan, a modo de ejemplo, a partir del grupo constituido por lecitina, fosfatos, sales de amina, resinas de poliéster-estireno, xileno, aceite de castor, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, ácidos policarboxílicos, poliésteres de ácidos policarboxílicos, poliacrilatos, poliamidas, poliaminamidas, ésteres, cera de polietileno micronizada, polietilenglicol, siliconas, alcóxidos, polímeros híbridos, alcóxidos metálicos modificados orgánicamente, copolímeros de peso molecular elevado con grupos afines a pigmentos, copolímeros en bloques, copolímeros de injerto y mezclas de los mismos. También encuentran empleo agentes dispersantes disponibles comercialmente, a modo de ejemplo de la firma TEGO o Byk, como TEGO® Dispers, TEGO® VariPlus, TEGO® ViscoPlus, Bykumen®, Disperbyk®, BYK®, Anti-Terra® U, K-Sperse XD, Efka, Texaphor® o similares. Son especialmente preferentes alcóxidos metálicos modificados orgánicamente, como 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTES), 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTES), 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), Dynasytan VTMO, isooctiltrimetoxisilano o 7-octeniltrimetoxisilano, así como aditivos dispersantes comerciales de la firma Byk y TEGO. También se pueden emplear mezclas. En la presente invención, el agente dispersante también se denomina aditivo dispersante, que favorece la distribución de la frita de vidrio y/o de los aditivos en el disolvente.

Según la invención se puede emplear una extensa serie de disolventes. Son factores a considerar, a modo de ejemplo, la viscosidad del disolvente, la tasa de evaporación, la tensión superficial, el olor y la toxicidad. El disolvente se puede añadir de manera apropiada en agua, alcoholes, éteres, como glicoléteres, lactatos, acetatos, aldehídos, cetonas, hidrocarburos aromáticos, aceites y derivados de ácido graso. También se pueden emplear productos disponibles comercialmente, como por ejemplo disolventes de Johnson Matthey (por ejemplo aceites de elaboración, como JM 850-63 o JM 650-63); Dowanol DB (n-butiléter de dietilenglicol de Dow Chemical) o similares. Son igualmente posibles mezclas de dos o más de éstos compuestos. Los ejemplos preferentes comprenden, pero no están limitados a polietilenglicol, monobutiléter de etilenglicol, monoglicoléter de dipropilenglicol, 1-metoxi-2-propanol y dietilenglicol-n-butiléter, así como disolventes disponibles comercialmente. La frita de vidrio se dispersa en el disolvente, no se obtiene una verdadera disolución, sino una dispersión. Los demás aditivos se pueden disolver o dispersar, según compuesto seleccionado.

En parte, los compuestos pertenecen tanto a los agentes dispersantes como también a los disolventes, ya que éstos

compuestos pueden cumplir igualmente ambas funciones. No obstante, respecto a su función en la tinta de impresión por inyección, estos compuestos se diferencian, ya que el agente dispersante está contenido en la tinta en cantidades claramente menores que el disolvente.

5 Según la invención, a modo de ejemplo, para el aglutinante entran en consideración los siguientes compuestos: aglutinantes de sol-gel, aglutinantes de sol-gel híbridos, preferentemente aglutinantes sol-gel reticulantes UV  
 10 polímeros híbridos, resinas acrílicas, resinas acrílicas carboxiladas, polivinilpirrolidona (PVP), polivinilbutiral, condensados de urea y aldehídos, resinas polivinílicas, acetato-butirato de celulosa, derivados de celulosa, poli(met)acrilatos, así como aglutinantes disponibles comercialmente y mezclas de los mismos. De éstos son preferentes los aglutinantes de sol-gel, los aglutinantes de sol-gel polímeros híbridos, en especial aglutinantes de  
 15 sol-gel reticulantes en UV polímeros híbridos, preferentemente aquellos a base de silicio, titanio, circonio o aluminio, glicidilmetacrilatos de bisfenilo (BisGMA), metacrilato de diuretano (UDMA) y dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA). En especial un aglutinante de SiO<sub>2</sub> polímero híbrido, de modo muy especialmente preferente a base de 3-glicidilpropiltriethoxisilanos (GPTES) y tetraetoxiortosilicato (TEOS), es especialmente ventajoso según la invención. Según la invención se emplea un aglutinante para que la fidelidad estructural y la morfología de capa de la tinta  
 aplicada se conserven hasta la fusión de la frita de vidrio, con lo cual resulta una ventaja considerable en el procedimiento de impresión por inyección. De este modo se posibilita por primera vez la impresión de líneas muy finas. El agente aglutinante sirve además para asegurar la nitidez de contornos de la tinta aplicada hasta la fusión de la frita de vidrio. El aglutinante representa un componente de la capa obtenida.

20 Según la invención son preferentes aglutinantes de sol-gel polímeros híbridos, de modo especialmente preferente aglutinantes de sol-gel reticulantes en UV polímeros híbridos, en especial preferentemente aquellos a base de silicio, titanio, circonio o aluminio, de modo muy especialmente preferente a base de 3-glicidoxipropiltriethoxisilanos (GPTES) y ortosilicato de tetraetoxi (TEOS). En el caso de aglutinantes de sol-gel polímeros híbridos se trata de un precursor de sol-gel a base de SiO<sub>2</sub>, que se modificó con grupos orgánicos. Por consiguiente, el aglutinante se puede reticular por vía tanto inorgánica como también orgánica, y representa, por consiguiente, un retículo polímero híbrido. Si los  
 25 grupos orgánicos se seleccionan de modo que se polimericen a través de radicales, a través de adición de un fotoiniciador radicalario se puede iniciar la reticulación mediante una fuente lumínica, que se sitúa en el espectro de excitación del fotoiniciador. Esto tiene la gran ventaja de que la tinta se puede fijar directamente sobre el vidrio mediante radiación UV directamente tras la aplicación. Teóricamente, esto es posible también con cualquier otro material puramente orgánico que se reticule por vía radicalaria, pero estos componentes orgánicos se descomponen en la cochura de la tinta a temperaturas en las que la frita de vidrio no se ha fundido aún, y la capa se contrae y pierde su estructura sin aglutinante. En el caso del aglutinante polímero híbrido, esto impide el componente de SiO<sub>2</sub> inorgánico. Éste se conserva hasta la fusión y después se convierte en componente del esmalte fundido.

35 Por lo tanto, una forma preferente de realización de la tinta de impresión por inyección según la invención comprende un aglutinante de sol-gel reticulante en UV polímero híbrido y un fotoiniciador. Mediante el empleo de un aglutinante de sol-gel reticulante en UV polímero híbrido se da la posibilidad de endurecer la tinta por medio de radiación UV. No obstante, a diferencia de un polímero endurecible en UV puramente orgánico, el componente inorgánico del aglutinante queda contenido en la capa aplicada y asegura de este modo una fidelidad estructural suficiente hasta la fusión de la frita de vidrio.

40 Naturalmente, también pueden estar contenidos otros aditivos en la tinta cerámica, como cargas, agentes humectantes, fotoiniciadores, antiespumantes, agentes para el control de la reología, agentes anticorrosivos, agentes para el control de la evaporación, polímeros orgánicos, en especial polímeros filmógenos, agentes tensioactivos, agentes humectantes, biocidas, tampones, agentes humectantes, o bien pegamentos, agentes auxiliares de disolución, agentes humectantes. También se pueden emplear mezclas de varios de estos compuestos. Los demás aditivos no están especialmente limitados en el ámbito de la invención, en tanto éstos no sean atacados, o sean atacados apenas insignificadamente por el flujo vítreo.

45 Son aditivos ejemplares: cargas, como petalita (LiAlSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>), espodumena (LiAl-Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), β-eucryptita (LiAlSiO<sub>4</sub>), óxido de niobio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>), cordierita (Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>), circonio (ZrSiO<sub>4</sub>), vidrio de cuarzo (SiO<sub>2</sub>) y cerámicas de vidrio de expansión reducida a partir del sistema trifásico Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, con un coeficiente de dilatación térmico α en el intervalo de temperaturas de 20 a 300°C de menos de 4,0 ppm/K (= 4 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), de modo  
 50 especialmente preferente < 3 ppm/K, en especial < 2 ppm/K.

Los aditivos y, en caso dado, aditivos adicionales, se añaden en cantidades apropiadas definidas previamente; la cantidad depende del caso de aplicación deseado y es conocida por el especialista, o bien fácilmente obtenible mediante optimización simple.

55 La tinta de impresión por inyección de vidrio y/o cerámica de vidrio presenta preferentemente la siguiente composición, o está constituida por la misma:

## ES 2 676 757 T3

Frita de vidrio	3 - 35 % en volumen, preferentemente 4-35 % en volumen
Pigment(os)	0,1 -40 % en volumen, preferentemente 5-40 % en volumen
Disolvente	30 - 95 % en volumen, preferentemente 30-85 % en volumen
Aglutinante(s)	0,5 - 30 % en volumen, preferentemente 1 - 30 % en volumen
Agente dispersante	0,5 - 15 % en volumen, preferentemente 1 - 15 % en volumen

Según una forma de realización es preferente que la tinta presente una composición en la que la suma de frita de vidrio y pigmento(s) asciende a < 30 % en volumen, preferentemente 20 % en volumen, de modo aún más preferente < 15 % en volumen. De este modo se pueden obtener propiedades especialmente preferentes.

- 5 También es preferente una forma de realización en la que la tinta de impresión por inyección cerámica de vidrio y/o cerámica de vidrio presenta la siguiente composición, o está constituida por:

Frita de vidrio	15 - 35 % en volumen
Pigmento(s)	15 - 40 % en volumen
Disolvente	30 - 75 % en volumen
Aglutinante(s)	2 - 30 % en volumen
Agente dispersante	2 - 15 % en volumen.

La composición da por resultado en suma un 100 % en volumen.

- 10 Según la invención, la tinta de impresión por inyección cerámica o la tinta cerámica sirve para la generación de una pintura cerámica cochurada como aplicación en toda la superficie o en una superficie parcial, que puede ser de color, es decir, presenta uno o varios colores (o también blanco), o puede ser incolora, sobre un sustrato de vidrio de expansión reducida y/o de cerámica de vidrio de expansión reducida. La tinta cerámica cochurada puede ser opaca, translúcida o transparente. Son igualmente posibles transiciones entre los estados descritos. Se pueden emplear una o varias tintas cerámicas. Por consiguiente, las tintas cerámicas cochuradas se pueden emplear como vidriados o esmaltes.

La tinta según la invención se aplica preferentemente por medio de una impresora de chorro de tinta sobre un sustrato soporte de vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida. La elaborabilidad de la tinta según la invención se sitúa a temperatura ambiente (25°C), y preferentemente no por encima de la misma.

- 20 La tinta de impresión por inyección presenta preferentemente una viscosidad en el intervalo de 4 a 40 mPas (a una temperatura de 45°C y una tasa de cizallamiento de 200s<sup>-1</sup>), una tensión superficial en el intervalo de 20 a 45 mN/m, una densidad en el intervalo de 1,1 a 1,5 g/ml, y una conductividad eléctrica menor que 100 µS/cm.

- 25 Por lo tanto, según la invención, la coloración de la tinta se efectúa a través de pigmentos, preferentemente a través de nanopigmentos, en especial con una distribución de tamaños de partícula d<sub>90</sub> de < 3 µm, en especial d<sub>90</sub>< 1,5 µm, de modo especialmente preferente 1 µm o menor. La indicación "con una distribución de tamaños de partícula d<sub>90</sub>" significa que el diámetro de partícula de un 90 % de las partículas corresponde al valor indicado. El pequeño tamaño de partícula contribuye a que los pigmentos no sedimenten y no obturen el cabezal de impresión en la impresión por inyección.

También la distribución de tamaños de partícula d<sub>90</sub> de la frita de vidrio se sitúa en d<sub>90</sub>< 3 µm, en especial d<sub>90</sub>< 1,5

5  $\mu\text{m}$ , de modo especialmente preferente 1  $\mu\text{m}$  o menor, según la invención. De modo muy especialmente preferente, la distribución de tamaños de partícula  $d_{90}$  de la frita de vidrio y pigmento(s) se selecciona en la misma magnitud. Seleccionándose la distribución de tamaños de partícula  $d_{90}$  de frita de vidrio y pigmento(s) relativamente reducida, y preferentemente en el mismo intervalo de órdenes de magnitud, se impide que el cabezal de impresión se deteriore por abrasión por las partículas.

Para poner a disposición una tinta de impresión por inyección según la invención, que dispone de una correspondiente estabilidad a largo plazo y simultáneamente actúa con menor abrasividad frente al cabezal de impresión, son especialmente preferentes tamaños de partícula ( $d_{90}$ ) para la frita de vidrio y/o pigmento(s) claramente  $< 1 \mu\text{m}$ .

10 El sustrato soporte no está especialmente limitado en el ámbito de la invención, en tanto éste presente vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida, o esté constituido por los mismos. Puede ser cualquier objeto de casi cualquier forma y tamaño. También se puede emplear un sustrato soporte a doblar o ya doblado. El material puede ser transparente incoloro, transparente teñido, translúcido u opaco en los más diversos colores. Éste puede estar tensado previamente por vía química o térmica o tensarse posteriormente. Los vidrios se pueden  
15 Éste puede estar tensado previamente por vía química o térmica o tensarse posteriormente. Los vidrios se pueden elaborar previamente o tratar adicionalmente de manera complementaria mediante todos los procedimientos de elaboración o tratamiento de vidrio conocidos por el especialista, a modo de ejemplo perforación, fresado, amolado, pulido, corrosión, purificación, otros procedimientos de revestimiento, también en procesos de varias etapas, también de manera limitada localmente. Los sustratos también pueden estar estructurados por un lado, estructurados por  
20 ambos lados, o ser lisos por ambos lados. Los sustratos pueden presentar grosores de 20  $\mu\text{m}$  - 20 mm, preferentemente 350  $\mu\text{m}$  - 10 mm, de modo especialmente preferente 2- 6 mm.

De modo muy especialmente preferente, el vidrio de expansión reducida se basa en un vidrio de borosilicato. El sustrato soporte puede estar constituido completa o parcialmente por vidrio. Éste se puede imprimir completamente o solo en parte con la tinta según la invención. Para el sustrato soporte se emplea preferentemente un material con  
25 bajo coeficiente de dilatación térmico  $\alpha_{\text{sub}}$ ) (en este caso denominado "de expansión reducida"). El coeficiente de dilatación térmico  $\alpha_{\text{sub}}$ ) se sitúa preferentemente en  $< 5,0 \text{ ppm/K}$ , de modo más preferente  $< 4,0 \text{ ppm/K}$ , y de modo muy especialmente preferente se sitúa en el intervalo de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 4,5 ppm/K. Como material del sustrato soporte es especialmente preferente cerámica de vidrio con un coeficiente de dilatación térmico  $\alpha < 2 \text{ ppm/K}$ .

30 En un sustrato soporte en forma de una cerámica de vidrio, la cochura de la tinta se puede llevar a cabo, a modo de ejemplo, durante la ceramización. A modo de ejemplo, la frita de vidrio se aplica directamente sobre el vidrio verde (vidrio sustrato a ceramizar) junto con los aditivos presentes en forma de tinta de impresión por inyección mediante impresión por inyección, y se cochura durante el procedimiento de ceramización.

35 Las tintas según la invención se pueden fundir preferentemente a temperaturas de cochura  $< 1200^\circ\text{C}$  para dar una capa lisa de vidrio-pigmento-material compuesto o una capa de vidrio, no excluyéndose en parte cristalizaciones de la proporción vítrea, que presenta un coeficiente de dilatación térmico apropiado para vidrio de expansión reducida y/o la cerámica de vidrio. De este modo se puede controlar el aumento de tensión entre la tinta cochurada y el sustrato soporte. De este modo se puede reducir claramente la formación de grietas y aumentar sensiblemente la resistencia a la flexotracción.

40 La frita de vidrio se puede emplear como frita base, en caso dado teñida previamente, para la producción de tintas cerámicas, por ejemplo tinta cerámica negra, para la decoración de sustratos soporte. Las tintas según la invención, según selección de la composición de flujo vítreo, como se describe anteriormente en detalle, posibilitan poner a disposición igualmente una frita de vidrio cristalizante, que se puede emplear como frita base para la decoración de un sustrato soporte. La cristalización de la frita de vidrio impide, por ejemplo, una adhesión de la tinta cerámica en el  
45 desprendimiento del molde tras el proceso de conformación ("efecto antiadherente").

Según la invención, el concepto "decoración" se debe interpretar del modo más amplio posible y significa cualquier posibilidad de dotar al sustrato soporte de una pintura cerámica, por ejemplo en forma de una capa, capa parcial, estructuración (parcial), ilustración, diseño, rotulación o similares. Se pueden decorar el lado superior e inferior  
50 opcionalmente y de manera combinada. La decoración puede estar presente por aspectos puramente estéticos para la consecución de un diseño y/o teñido deseado, o también para la representación de funciones técnicas determinadas, a modo de ejemplo para marcas o para impedir la "adhesión" al molde en el proceso de conformación.

La tinta de impresión por inyección cerámica para vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida se puede producir mediante un procedimiento que comprende los pasos:

55 - puesta a disposición de una frita de vidrio mediante fusión de una composición vítrea a una temperatura

preferentemente en el intervalo de 1000 a 1600°C, enfriamiento brusco de la fusión y molturación del material obtenido, que se dispersa, en caso dado antes de la molturación, al menos en una parte de los aditivos líquidos, seleccionados entre agente dispersante y/o disolvente; y

- 5 - adición de aditivos seleccionados entre pigmento(s), agente dispersante, disolventes y aglutinante(s), antes de, durante y/o tras la molturación de las fritas de vidrio, que se dispersan, en caso dado antes de la adición, al menos en una parte de aditivos líquidos, seleccionados a partir de agente dispersante y/o disolvente, y obtención de la tinta de impresión por inyección.

10 En primer lugar se funde una frita de vidrio, que presenta la composición descrita o está constituida por la misma, a una temperatura preferentemente en el intervalo de 1000 a 1600°C, se enfría bruscamente la fusión y después se moltura el material obtenido, para obtener un polvo. En este caso, para la obtención del polvo, la frita de vidrio se moltura preferentemente a tamaños de partícula ( $d_{90}$ ) < 3  $\mu\text{m}$ , de modo más preferente < 2  $\mu\text{m}$ , de modo aún más preferente < 1  $\mu\text{m}$ .

15 Los aditivos, seleccionados a partir de pigmento(s), agente dispersante, disolvente y aglutinante(s), se añaden entonces antes de, durante y/o tras la molturación de la frita de vidrio, y se obtiene la tinta de impresión por inyección según la invención. Los aditivos se añaden preferentemente tras la molturación de la frita de vidrio.

Según una variante preferente de la invención, la frita de vidrio se puede dispersar en una parte de aditivos líquidos tras una molturación previa, y someter a una molturación fina a continuación para ajustar un tamaño de partícula ( $d_{90}$ ) < 3  $\mu\text{m}$ , más preferentemente < 2  $\mu\text{m}$ , de modo aún más preferente < 1  $\mu\text{m}$ .

20 También los aditivos sólidos se pueden dispersar previamente en una parte de aditivos líquidos. Después se moltura esta dispersión previa y se lleva a tamaños de partícula ( $d_{90}$ ) < 3  $\mu\text{m}$ , de modo más preferente < 2  $\mu\text{m}$ , de modo aún más preferente < 1  $\mu\text{m}$ . Esta dispersión previa se añade entonces a la frita de vidrio a dispersar previamente, y se mezcla. Preferentemente se agita la mezcla obtenida hasta que se obtiene una dispersión homogénea en forma de tinta de impresión por inyección cerámica.

25 El agente dispersante, al menos uno, y el disolvente, al menos uno, presentes en la tinta cerámica, sirven para la puesta a disposición de la tinta y la aplicación de la tinta cerámica por medio de impresión por inyección sobre el sustrato soporte, pero se evaporan periódicamente en la cochura. El aglutinante, al menos uno, y naturalmente también el pigmento/los pigmentos, se conservan al menos en parte en la capa vítrea producida tras la cochura.

Un procedimiento para la producción de un objeto de vidrio y/o cerámica de vidrio decorado, bajo empleo de la tinta de impresión por inyección cerámica de la presente invención, comprende los pasos:

- 30 - aplicación de la tinta de impresión por inyección sobre un sustrato soporte, que presenta vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida, o está constituida por los mismos, por medio de impresión por inyección, y
- cochura de la tinta de impresión por inyección sobre el sustrato soporte, fundiéndose la tinta para dar una capa vítrea durante la cochura, a una temperatura de cochura preferentemente de < 1200 °C, de modo más preferente < 900 °C, de modo aún más preferente < 850 °C, de modo aún más preferente < 800 °C, en especial < 750 °C, y preferentemente un tiempo de cochura en el intervalo de 2 min a 5 h, de modo más preferente 5 min a 1 h, en especial a 10 hasta 15 min.

Para la homogeneización de la tinta se puede recurrir opcionalmente a procedimientos conocidos por el especialista, como por ejemplo el empleo de un husillo de alta velocidad, un carro de tres cilindros y similares.

40 En el procedimiento para la producción de un objeto de vidrio y/o cerámica de vidrio decorado, la tinta de impresión por inyección producida se aplica mediante impresión por inyección sobre un sustrato soporte, que presenta vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida, o está constituido por los mismos. A continuación se efectúa el proceso de cochura, ablandándose la frita de vidrio y formándose un flujo vítreo sobre la superficie del sustrato soporte, en el que los aditivos presentes se insertan y se fijan sobre el sustrato soporte.

45 El disolvente obtenido en la tinta de impresión por inyección se evapora periódicamente en el calentamiento, mucho antes de alcanzar la temperatura para la fusión de la frita de vidrio.

50 La temperatura de cochura para la producción de los esmaltes asciende preferentemente a < 1200 °C, de modo más preferente < 900°C, de modo aún más preferente < 850°C, de modo aún más preferente < 800°C, en especial las temperaturas de cochura en el caso de tiempos de cochura más largos, de 15 min, se sitúan preferentemente en < 750 °C. El tiempo de cochura se sitúa preferentemente en el intervalo de 2 min a 5 h, de modo más preferente 5 min a 1 h, en especial a 10 hasta 15 min.

Al mismo tiempo que la cochura de la tinta cerámica, si se desea, se puede llevar a cabo una flexión del sustrato

soporte o de una parte del mismo. No obstante, la flexión se puede llevar a cabo antes o después de la cochura de la tinta.

Según la invención, la tinta cerámica cochurada presenta una adaptación en el coeficiente de dilatación térmico CTE, mediante lo cual la tinta se puede aplicar sin más también sobre un sustrato de cerámica de vidrio.

5 La invención se refiere también al empleo de una tinta de impresión por inyección para la producción de una decoración para un sustrato soporte, que contiene o está constituido por vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida. En una forma preferente de realización según la invención, las tintas de impresión por inyección cerámicas se emplean para la producción de una decoración monocromática y/o policromática para superficies de cocción, paneles de mando, cristales de horno, cristales de estufa o ventanillas de visión de chimenea. Según una forma de realización especialmente preferente, la tinta de impresión por inyección se emplea sobre sustratos de cerámica de vidrio. Por lo demás, las tintas de impresión por inyección cerámicas según la invención se emplean preferentemente para la producción de marcas individuales y la decoración de vidrio de expansión reducida y/o cerámicas de vidrio de expansión reducida.

15 También es objeto de la invención una placa de cocción que comprende una decoración, bajo empleo de la tinta de impresión por inyección cerámica según la invención.

Las ventajas de la presente invención son extraordinariamente múltiples: de este modo, según la invención se consigue poner a disposición tinta de impresión por inyección cerámica exenta de plomo y cadmio para la impresión de vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida, que evitan los inconvenientes del estado de la técnica descritos. Estas presentan una menor dilatación térmica y un menor poder de difusión en comparación con tintas cerámicas conocidas hasta la fecha. De ello resultan tensiones claramente reducidas entre tinta cerámica y sustrato soporte. Por consiguiente, se pueden alcanzar resistencias a la flexotracción más elevadas y se puede evitar un desprendimiento de la tinta cerámica de sustratos soporte, como artículos de vidrio o cerámica de vidrio esmaltados.

25 Es especialmente ventajoso seleccionar tanto la composición de la tinta cerámica como también el material del sustrato soporte de tal manera que ambos presenten un bajo coeficiente de dilatación térmico lo más similar posible. De este modo se consigue evitar completamente los problemas del estado de la técnica descritos.

Las tintas según la invención son exentas de plomo y cadmio y, por lo tanto, no son contaminantes y no requieren una eliminación de desechos especial.

30 Mediante un pigmentado apropiado de fritas de vidrio teñidas previamente, ya con bajos contenidos en pigmento se pueden obtener tintas cerámicas negras que presentan un excelente poder cubriente sobre vidrio incoloro o cerámica de vidrio incolora.

Las tintas cerámicas son apropiadas para decoraciones de todo tipo, a modo de ejemplo también decoraciones de gran superficie, de sustratos de vidrio de expansión reducida y/o de cerámica de vidrio de expansión reducida. Estas también son apropiadas en especial para una decoración monocromática o policromática para superficies de cocción a base de cerámica de vidrio o ventanillas de visión de chimenea. Los sustratos soporte se seleccionan ventajosamente a partir de vidrio a base de vidrio de borosilicato y/o cerámicas de vidrio a base de LAS o MAS:

También se pueden imprimir en superposición una o varias capas de las mismas o de diferentes tintas cerámicas.

La cochura de la frita de vidrio sobre un sustrato soporte se efectúa sin problema a temperaturas de cochura principalmente < 1200 °C, preferentemente < 1000°C.

40 Según la invención, también se pueden emplear fritas de vidrio teñidas previamente y/o cristalizables, que sirven como fritas de vidrio para la decoración de un sustrato soporte. La cristalización de la frita de vidrio impide una adhesión de la pintura cerámica en el desprendimiento del molde tras el proceso de conformación ("efecto antiadherente").

45 A continuación se explicará más detalladamente la presente invención por medio de ejemplos en particular, que se deben entender, no obstante, solo como ilustración, y en ningún caso como limitación del ámbito de protección.

## Ejemplos

Ejemplo 1:

Tinta de impresión por inyección cerámica blanca con aglutinante orgánico

Se emplea una frita de vidrio con una composición de un 70 % en peso de SiO<sub>2</sub>, un 13 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un 7 % en peso de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un 5 % en peso de Na<sub>2</sub>O, un 2 % en peso de MgO, un 1 % en peso de ZnO, un 1,5 % en peso de TiO<sub>2</sub> y un 0,5 % en peso de ZrO<sub>2</sub>.

5 La frita de vidrio se funde como cinta y a continuación se tritura previamente de manera grosera. Seguidamente se molutura el vidrio en un molino de bolas. Esta fracción de tamizado posee una distribución de tamaños de partícula d<sub>50</sub> = 4 µm, medido en un CILAS 1090L a través del principio de medida de difracción de láser. Para llegar a la distribución de tamaños de partícula d<sub>90</sub> deseada, de 180 nm, se lleva a cabo una moluturación fina postconectada. A tal efecto se produce una suspensión a partir de polvo de vidrio y etanol, y se añade a ésta un aditivo dispersante, en este caso polietilenglicol. La moluturación fina se lleva a cabo como moluturación autógena, es decir, las bolas de moluturación poseen la misma composición material que el producto de moluturación. El tamaño de partícula alcanzado de hecho se determina a través del principio de medición de dispersión lumínica dinámica con un Delsa Nano C de la firma Beckman Coulter. Tras la moluturación se traslada el producto de moluturación al disolvente JM 650-63 (Johnson Matthey). A tal efecto, el contenido total del molino de bolas sin las bolas de moluturación se mezcla con el disolvente, y el etanol de bajo punto de ebullición se separa con ayuda de un evaporador rotativo a 40°C de temperatura de baño de agua, y a una presión de 80 mbar.

20 El pigmento blanco que contiene rutilo, con una distribución de tamaños de partícula d<sub>90</sub> de 15 µm se introduce con agitación en una mezcla de Dowanol DB, polivinilpirrolidona y TEGO® Dispers con un mecanismo agitador (Eurostar 20 digital, IKA), bajo empleo de un agitador disolvedor (R 1303, IKA) con un índice de revoluciones de 25 min<sup>-1</sup>, y después se dispersa 10 min a 1200 min<sup>-1</sup>. A continuación, la mezcla dispersada previamente de este modo se molutura a una distribución de tamaños de partícula d<sub>90</sub> de 180 nm.

Se añade el componente pigmentario al componente vítreo producido previamente con ayuda del mecanismo agitador IKA, y se mezcla 2 min a 1200 min<sup>-1</sup>. La composición final exacta de la tinta se puede extraer de la tabla 1.

Tabla 1: composición de tinta del ejemplo 1 – datos en % en volumen

Componente	Función	Proporción volumétrica
Frita de vidrio	Vidrio	22
Rutilo	Pigmento blanco	18
JM 850-63 (Johnson Matthey Corp.)	Disolvente	18
Dowanol DB (Dow Chemical Company)	Disolvente	22
Polivinilpirrolidona	Aglutinante	14
Polietilenglicol	Aditivo dispersante	2,5
TEGO® Dispers (Evonik Industries AG)	Aditivo dispersante	3,5

25 Rutilo es un pigmento blanco basado en TiO<sub>2</sub>.

JM 850-63 (Johnson Matthey Corp.) es un aceite de elaboración para esmaltes disponible comercialmente, y está constituido por una mezcla de disolventes orgánicos de punto de ebullición elevado.

Dowanol DB es un n-butíler de dietilenglicol y se distribuye por la firma Dow Chemicals.

TEGO® Dispers (Evonik Industries AG) son aditivos dispersantes comerciales de la firma Evonik.

30 La tinta producida de este modo presenta, a una velocidad de cizallamiento de 2,5 s<sup>-1</sup> y a una temperatura de 24 °C, una viscosidad de 20,5 mPas, que se determinó con un reómetro DV-III+Ultra Digital de la firma Brookfield. A una temperatura de 24°C, la tensión superficial de la tinta asciende a 33 mN/m, medida con un tensiómetro de fuerza

## ES 2 676 757 T3

K100 de la firma Krüss. La densidad de la tinta asciende a 1,5 g/ml (determinada a través de un picnómetro) y la conductividad eléctrica asciende a 78  $\mu\text{S/cm}$ .

La tinta producida de este modo se aplica sobre una cerámica de vidrio de silicato de litio-aluminio ( $\alpha < 2 \text{ ppm/K}$ ) mediante impresión por inyección, y se cochura a una temperatura de 1050°C.

### 5 Ejemplo 2:

Tinta de impresión por inyección cerámica negra con aglutinante de sol-gel inorgánico

Se emplea una frita de vidrio con una composición de un 55 % en peso de  $\text{SiO}_2$ , un 13 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , un 7 % en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , un 5 % en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , un 2 % en peso de  $\text{MgO}$ , un 1 % en peso de  $\text{ZnO}$ , un 1,5 % en peso de  $\text{TiO}_2$  y un 0,5 % en peso de  $\text{ZrO}_2$ . El 15 % en peso que falta hasta un 100 % en peso se integra a través de un aglutinante de sol-gel inorgánico a base de  $\text{SiO}_2$ .

El componente vítreo se sintetiza análogamente al Ejemplo de realización 1.

Para el aglutinante de sol-gel se disponen 500 g de tetraetoxiortosilicato (TEOS) en un matraz esférico, y se añade bajo agitación una mezcla de 69 g de agua y 10 g de ácido para-toluenosulfónico (p-TSH), y se continúa agitando una hora. A continuación se separa el etanol producido en la reacción en el evaporador rotativo a 40°C de temperatura de baño de agua, y a una presión de 80 mbar.

El componente pigmentario se sintetiza asimismo análogamente al ejemplo de realización 1, con la diferencia de que el componente aglutinante polivinilpirrolidona se sustituye por el aglutinante de sol-gel basado en TEOS.

Se añade el componente pigmentario al componente vítreo producido previamente con ayuda del mecanismo agitador IKA, y se mezcla 2 min a  $1200 \text{ min}^{-1}$ . La composición final exacta de la tinta se puede extraer de la tabla 2.

### 20 Tabla 2: composición de tinta del ejemplo 2 – datos en % en volumen

Componente	Función	Proporción volumétrica
Frita de vidrio	Vidrio	22
Espinela de cobre-cromo	Pigmento negro	18
JM 850-63 (Johnson Matthey Corp.)	Disolvente	18
Dowanol DB	Disolvente	22
Aglutinante de sol-gel basado en TEOS	Aglutinante	14
Polietilenglicol	Aditivo dispersante	2,5
TEGO® Dispers (Evonik Industries AG)	Aditivo dispersante	3,5

La tinta producida de este modo presenta, a una velocidad de cizallamiento de  $2,5 \text{ s}^{-1}$  y a una temperatura de 24 °C, una viscosidad de 38 mPas, que se determinó con un reómetro DV-III+Ultra Digital de la firma Brookfield. A una temperatura de 24°C, la tensión superficial de la tinta asciende a 22 mN/m, medida con un tensiómetro de fuerza K100 de la firma Krüss. La densidad de la tinta asciende a 1,2 g/ml (determinada a través de un picnómetro) y la conductividad eléctrica asciende a 78  $\mu\text{S/cm}$ .

### Ejemplo 3:

Tinta de impresión por inyección cerámica gris con aglutinante de sol-gel polímero híbrido



## ES 2 676 757 T3

Se emplea una frita de vidrio con una composición de un 55 % en peso de SiO<sub>2</sub>, un 13 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un 7 % en peso de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un 5 % en peso de Na<sub>2</sub>O, un 2 % en peso de MgO, un 1 % en peso de ZnO, un 1,5 % en peso de TiO<sub>2</sub> y un 0,5 % en peso de ZrO<sub>2</sub>. El 15 % en peso que falta hasta un 100 % en peso se integra a través de un aglutinante de sol-gel inorgánico a base de SiO<sub>2</sub>.

- 5 El componente vítreo se sintetiza análogamente al Ejemplo de realización 1.

Para el aglutinante polímero híbrido se disponen 418 g de 3-glicidoxipropiltriethoxisilano (GPTES) y 78 g de tetraetoxiortosilicato (TEOS) en un matraz esférico, y se añade bajo agitación una mezcla de 43 g de agua y 6 g de ácido para-toluenosulfónico (p-TSH), y se continúa agitando una hora. A continuación se separa el etanol producido en la reacción en el evaporador rotativo a 40°C de temperatura de baño de agua, y a una presión de 80 mbar.

- 10 El componente pigmentario se sintetiza asimismo análogamente al ejemplo de realización 1, con la diferencia de que el componente aglutinante polivinilpirrolidona se sustituye por el aglutinante de sol-gel polímero híbrido.

Se añade el componente pigmentario al componente vítreo producido previamente con ayuda del mecanismo agitador IKA y se añade Irgacure 819 como fotoiniciador, y se mezcla 2 min a 1200 min<sup>-1</sup>. El fotoiniciador asegura que la tinta de impresión por inyección cerámica se pueda fijar por medio de radiación UV tras la aplicación sobre vidrio o cerámica de vidrio y, de este modo, que el grosor de capa, la morfología de capa y la fidelidad estructural se conserven hasta la fusión del esmalte.

- 15

La composición final exacta de la tinta se puede extraer de la tabla 3.

Tabla 3: composición de tinta del ejemplo 3 – datos en % en volumen

Componente	Función	Proporción volumétrica
Frita de vidrio	Vidrio	22
Rutilo	Pigmento blanco	9
Espinela de cobre-cromo	Pigmento negro	9
JM 850-63 (Johnson Matthey Corp.	Disolvente	18
Dowanol DB	Disolvente	20
Aglutinante de sol-gel polímero híbrido	Aglutinante	14
Irgacure 819	Photoinitiator	2
Polietilenglicol	Aditivo dispersante	2,5
TEGO® Dispers (Evonik Industries AG)	Aditivo dispersante	3,5

- 20 La tinta producida de este modo presenta, a una velocidad de cizallamiento de 2,5 s<sup>-1</sup> y a una temperatura de 24 °C, una viscosidad de 32 mPas, que se determinó con un reómetro DV-III+Ultra Digital de la firma Brookfield. A una temperatura de 24°C, la tensión superficial de la tinta asciende a 33 mN/m, medida con un tensiómetro de fuerza K100 de la firma Krüss. La densidad de la tinta asciende a 1,1 g/ml (determinada a través de un picnómetro) y la conductividad eléctrica asciende a 85 µS/cm.

- 25 La tinta producida de este modo se aplica sobre un vidrio de silicato de litio-aluminio mediante impresión por inyección y se cochura simultáneamente a la ceramización del vidrio sustrato para dar la cerámica de vidrio a una temperatura de 850°C.

Ejemplo 4:

Tinta de impresión por inyección cerámica negra con aglutinante orgánico

5 Se emplea una frita de vidrio con una composición de un 62 % en peso de SiO<sub>2</sub>, un 14 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un 7 % en peso de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un 4 % en peso de Li<sub>2</sub>O, un 1 % en peso de MgO, un 2 % en peso de CaO, un 2 % en peso de ZnO, un 0,5 % en peso de K<sub>2</sub>O, un 4,5 % en peso de SrO y un 3 % en peso de ZrO<sub>2</sub>.  $\alpha = 4,9 \text{ ppm/K}$ .

El componente vítreo se sintetiza análogamente al Ejemplo de realización 1.

10 El pigmento de espinela, con una distribución de tamaños de partícula d<sub>90</sub> de 0,7  $\mu\text{m}$ , se introduce con agitación en una mezcla de Dowanol DB, polivinilpirrolidona y TEGO® Dispers con un mecanismo agitador (Eurostar 20 digital, IKA), bajo empleo de un agitador disolvedor (R 1303, IKA) a un índice de revoluciones de 25 min<sup>-1</sup>, y después se dispersa 10 min a 1200 min<sup>-1</sup>. A continuación se moltura la mezcla dispersada previamente de este modo en un molino de bolas a una distribución de tamaños de partícula d<sub>90</sub> de 180 nm.

El componente pigmentario se añade al componente vítreo producido previamente con ayuda del mecanismo agitador IKA, y se mezcla 2 min a 1200 min<sup>-1</sup>.

La composición final exacta de la tinta se puede extraer de la tabla 4.

15 Tabla 4: composición de tinta del ejemplo 4 – datos en % en volumen

Componente	Función	Proporción volumétrica
Frita de vidrio	Vidrio	15
Espinela de Co-Mn-Fe-Cr	Pigmento negro	15
JM 850-63 (Johnson Matthey Corp.)	Disolvente	25
Dowanol DB	Disolvente	21,5
Aglutinante de sol-gel polímero híbrido	Aglutinante	20
TEGO® Dispers (Evonik Industries AG)	Aditivo dispersante	3,5

La tinta producida de este modo se aplica sobre una cerámica de vidrio de silicato de litio-aluminio transparente ( $\alpha < 2 \text{ ppm/K}$ ) mediante impresión por inyección, y se cochura a una temperatura de 750°C.

20 Se emplea una frita de vidrio con una composición de un 56 % en peso de SiO<sub>2</sub>, un 3 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un 4 % en peso de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un 2 % en peso de Na<sub>2</sub>O, un 1 % en peso de CaO, un 19 % en peso de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un 2,5 % en peso de Li<sub>2</sub>O, un 10 % en peso de K<sub>2</sub>O y un 2,5 % en peso de ZrO<sub>2</sub>.

El componente vítreo se sintetiza análogamente al ejemplo de realización 1.

25 El pigmento que contiene rutilo, con una distribución de tamaños de partícula d<sub>90</sub> de 0,6  $\mu\text{m}$  se introduce con agitación en una mezcla de Dowanol DB, polivinilpirrolidona y TEGO® Dispers con un mecanismo agitador (Eurostar 20 digital, IKA), bajo empleo de un agitador disolvedor (R 1303, IKA) con un índice de revoluciones de 25 min<sup>-1</sup>, y después se dispersa 10 min a 1200 min<sup>-1</sup>. A continuación, la mezcla dispersada previamente de este modo se moltura a una distribución de tamaños de partícula d<sub>90</sub> de 180 nm.

Se añade el componente pigmentario al componente vítreo producido previamente con ayuda del mecanismo agitador IKA, y se mezcla 2 min a 1200 min<sup>-1</sup>.

30 La composición final exacta de la tinta se puede extraer de la tabla 5.

Tabla 5: composición de tinta del ejemplo 5 – datos en % en volumen

Componente	Función	Proporción volumétrica
Frita de vidrio	Vidrio	20
Rutilo	Pigmento blanco	10
JM 850-63 (Johnson Matthey Corp.)	Disolvente	45
Aglutinante de sol-gel polímero híbrido	Aglutinante	20
Polietilenglicol	Aditivo dispersante	5

La tinta producida de este modo se aplica sobre una placa de vidrio de borosilicato ( $\alpha = 3,4$  ppm/K) mediante impresión por inyección, y se cochura durante 15 min a una temperatura de 750°C.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Tinta de impresión por inyección cerámica para vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida como sustrato soporte, presentando el sustrato soporte un coeficiente de dilatación térmico  $\alpha_{\text{sub}}$  de  $< 5,0$  ppm/K, que comprende al menos una frita de vidrio exenta de plomo y cadmio, al menos un pigmento, al menos un agente dispersante, al menos un disolvente y al menos un aglutinante, presentando la frita de vidrio la siguiente composición:
- 5 45 - 85 % en peso de  $\text{SiO}_2$
- 2 - 20 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- 0 - 23 % en peso, preferentemente un 0 - 18 % en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$
- 10 0 % en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$
- 0 - 15 % en peso, de modo más preferente 1 - 15 % en peso, de modo aún más preferente un 1 - 9 % en peso de óxidos alcalinos
- 0 - 18 % en peso de óxidos alcalinotérreos
- 0 - 7 % en peso de  $\text{ZnO}$
- 15 0 - 3 % en peso de  $\text{TiO}_2$
- 0 - 5 % en peso de  $\text{ZrO}_2$
- 0 - 2 % en peso de halogenuros,
- presentándose una diferencia  $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_{\text{sub}}$  lo menor posible entre el coeficiente de dilatación térmico  $\alpha$  de la frita de vidrio y el coeficiente de dilatación térmico  $\alpha_{\text{sub}}$  del sustrato soporte en forma de vidrio de expansión reducida y/o
- 20 cerámica de vidrio de expansión reducida,
- presentando la frita de vidrio preferentemente un coeficiente de dilatación térmico de  $\alpha < 6$  ppm/K, y
- ascendiendo preferentemente a  $\Delta\alpha < 6$  ppm/K, de modo especialmente preferente a  $\Delta\alpha < 4$  ppm/K, de modo muy especialmente preferente a  $\Delta\alpha < 3$  ppm/K.
- 2.- Tinta según la reivindicación 1, caracterizada por que el pigmento se selecciona a partir del grupo de compuestos oxídicos inorgánicos de color e incoloros, preferentemente a partir de óxidos y/o espinelas, en especial óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de cerio, baddeleyita ( $\text{ZrO}_2$ ), óxidos/espinelas de cobalto, como espinelas de cobalto-aluminio, espinelas de cobalto-titanio, espinelas de cobalto-cromo, óxidos/espinelas de cobalto-níquel-manganeso-hierro-cromo, óxidos/espinelas de cobalto-níquel-cinc-titanio-aluminio, óxidos de hierro, óxidos de hierro-cromo, como hematita dopada ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ ), óxidos de hierro-cromo-estaño-titanio espinelas de cobre-cromo, como  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , óxidos de níquel-cromo-antimonio-titanio, óxidos de titanio, óxidos/espinelas de circonio-silicio-hierro, como circonio dopado ( $\text{ZrSiO}_4 : \text{Pr, V, Fe}$ ),
- 30 pigmentos de absorción, en especial pigmentos en forma de plaquetas o varillas,
- pigmentos de efecto, en especial pigmentos de efecto revestidos, y mezclas de éstos.
- 3.- Tinta según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la frita de vidrio y/o el pigmento/los pigmentos presentan una distribución de tamaños de partícula  $d_{90}$  de  $< 3 \mu\text{m}$ , en especial  $d_{90} < 1,5 \mu\text{m}$ , de modo especialmente preferente  $1 \mu\text{m}$  o menor.
- 35 4.- Tinta según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la frita de vidrio presenta una temperatura de transformación  $T_g$  en el intervalo de  $450$  a  $700^\circ\text{C}$  y un punto de reblandecimiento en el intervalo de  $500$  a  $900^\circ\text{C}$ , y
- 40 la tinta presenta preferentemente una viscosidad en el intervalo de  $4$  a  $40$  mPas (a una temperatura de  $45^\circ\text{C}$  y una tasa de cizallamiento de  $200\text{s}^{-1}$ ), una tensión superficial en el intervalo de  $20$  a  $45$  mN/m, una densidad en el

intervalo de 1,1 a 1,5 g/ml, y una conductividad eléctrica < 100  $\mu$ S/cm.

5.- Tinta según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que se presenta una diferencia  $\Delta\alpha = \alpha$  lo menor posible entre el coeficiente de dilatación térmico de la frita de vidrio ( $\alpha$ ) y el coeficiente de dilatación térmico del vidrio de expansión reducida y/o de la cerámica de vidrio de expansión reducida ( $\alpha_{sub}$ ), situándose  $\Delta\alpha$  en el intervalo de 2 a 4,5 ppm/K.

6.- Tinta según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la tinta cochurada, debido a una pequeña diferencia  $\Delta\alpha$  entre el coeficiente de dilatación térmico de la tinta cerámica cochurada y el coeficiente de dilatación térmico del vidrio de expansión reducida y/o de la cerámica de vidrio de expansión reducida, no presenta esencialmente grietas, en especial grietas de craquelado, en grosores de decoración de > 2,5  $\mu$ m en estado cochurado, presentando el vidrio y/o la cerámica de vidrio un bajo coeficiente de dilatación ( $\alpha_{sub}$ ) de < 3,4 ppm/K.

7.- Tinta según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la tinta presenta una composición, o está constituida por:

Frita de vidrio	3 - 35 % en volumen
Pigment(os)	0,1 -40 % en volumen
Disolvente	30 - 95 % en volumen
Aglutinante(s)	0,5 - 30 % en volumen
Agente dispersante	0,5 - 15 % en volumen

8.- Tinta según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 precedentes, caracterizada por que la tinta presenta una composición, o está constituida por:

Frita de vidrio	15 - 35 % en volumen
Pigmento(s)	15 - 40 % en volumen
Disolvente	30 - 75 % en volumen
Aglutinante(s)	2 - 30 % en volumen
Agente dispersante	2 - 15 % en volumen.

9.- Tinta según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 precedentes, caracterizada por que la tinta presenta una composición en la que la suma de frita de vidrio y pigmento(s) asciende a < 30 % en volumen, de modo más preferente < 20 % en volumen, de modo aún más preferente < 15 % en volumen.

10.- Empleo de una tinta de impresión por inyección según una de las reivindicaciones 1 a 9 para la producción de una decoración para un sustrato soporte, que contiene o está constituido por vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida, preferentemente para un sustrato soporte de cerámica de vidrio, de modo muy especialmente preferente una placa de cocción, una puerta de horno, un panel de mando o una ventanilla de visión de chimenea.

11.- Empleo de una frita de vidrio para la impresión de un sustrato soporte, que contiene o está constituido por vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida mediante impresión por inyección, presentando

## ES 2 676 757 T3

el sustrato soporte un coeficiente de dilatación térmico  $\alpha_{\text{sub}}$  de  $< 5,0$  ppm/K, y comprendiendo la frita de vidrio la siguiente composición:

45 - 85 % en peso de  $\text{SiO}_2$

2 - 20 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

5 0 - 23 % en peso, preferentemente un 0 - 18 % en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$

0 % en peso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

0 - 15 % en peso, de modo más preferente 1 - 15 % en peso, de modo aún más preferente un 1 - 9 % en peso de óxidos alcalinos

0 - 18 % en peso de óxidos alcalinotérreos

10 0 - 7 % en peso de  $\text{ZnO}$

0 - 3 % en peso de  $\text{TiO}_2$

0 - 5 % en peso de  $\text{ZrO}_2$

0 - 2 % en peso de halogenuros,

15 presentándose una diferencia  $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_{\text{sub}}$  lo menor posible entre el coeficiente de dilatación térmico  $\alpha$  de la frita de vidrio y el coeficiente de dilatación térmico  $\alpha_{\text{sub}}$  del sustrato soporte en forma de vidrio de expansión reducida y/o cerámica de vidrio de expansión reducida,

presentando la frita de vidrio preferentemente un coeficiente de dilatación térmico de  $\alpha < 6$  ppm/K, y

ascendiendo preferentemente a  $\Delta\alpha < 6$  ppm/K, de modo especialmente preferente a  $\Delta\alpha < 4$  ppm/K, de modo muy especialmente preferente a  $\Delta\alpha < 3$  ppm/K.