

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 829**

51 Int. Cl.:

C09D 11/322 (2014.01)

C09D 11/36 (2014.01)

C09D 11/38 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2014 E 14177185 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 2826825**

54 Título: **Tintas de inyección de tinta para cerámica**

30 Prioridad:

15.07.2013 US 201361846213 P

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

16.01.2020

73 Titular/es:

DIP-TECH LTD. (100.0%)

5 Atir Yeda Street

44643 Kfar Saba, IL

72 Inventor/es:

SHIPWAY, ANDY y

BAR-YOSEF, PAZIT

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 737 829 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tintas de inyección de tinta para cerámica

Campo de la tecnología

5 La presente tinta se refiere en general a tintas de inyección de tinta y en particular a tintas adecuadas para imprimir sobre sustratos de vidrio y cerámica.

Antecedentes

10 La impresión por inyección de tinta en sustratos de vidrio o cerámica se conoce desde hace algún tiempo. El proceso de impresión incluye la distribución de tinta que contiene partículas de pigmento inorgánico, disolventes, partículas de frita de vidrio submicrométricas y algunos otros ingredientes de tinta a través de una superficie de un sustrato. Las partículas de vidrio submicrométricas y los pigmentos inorgánicos se fusionan o cuecen posteriormente en el sustrato durante el proceso de templado o recocido. La fusión de la tinta en el sustrato ayuda a la creación de diseños vívidos y duraderos que pueden durar tanto como el propio sustrato.

15 Las tintas utilizadas para la decoración de azulejos de cerámica tienen que satisfacer varios criterios. Primero, deben tener las propiedades reológicas y otras apropiadas, de modo que puedan ser expulsados fácilmente de las boquillas del cabezal de impresión de inyección de tinta. Las tintas impresas en un sustrato de vidrio o cerámica tienen que producir el brillo, el color y la estabilidad finales deseados después de la aplicación al sustrato y su posterior procesamiento térmico y, en particular, la cocción.

20 La mayoría de las tintas utilizadas actualmente contienen pigmentos inorgánicos refractarios finamente molidos, nanopartículas sintéticas o compuestos metálicos solubles. La formulación de tintas para la impresión por inyección de tinta es un gran reto porque la tinta no solo debe mantener el aspecto final deseado, sino que también debe mantener las propiedades físicas que han sido especialmente optimizadas para la impresión por inyección de tinta. Por ejemplo, las tintas para impresión sobre superficies de vidrio o cerámica deben utilizar pigmentos inorgánicos, ser lo suficientemente opacas y pueden contener su propio aglutinante en forma de frita de vidrio. Debido a estas consideraciones, generalmente tienen una mayor carga de sólidos que, por ejemplo, una tinta para impresión en papel.

25 Con el fin de evitar la obstrucción de la boquilla, las partículas de pigmento y frita de vidrio son usualmente de tamaño submicrométrico. A largo plazo, tales dispersiones de partículas se vuelven inestables y tienden a formar sedimentos que cambian la densidad o la imagen impresa y hasta cierto punto su color. Por tanto, se requiere que las impresoras incluyan costosos y complejos sistemas para agitar y hacer circular la tinta constantemente para evitar su separación.

30 La impresión por inyección de tinta en superficies de vidrio o cerámica es un proceso de decoración industrial de vidrio y cerámica, y el mantenimiento de una tinta estable y una impresora que opere adecuadamente son indispensables para la penetración satisfactoria de la tecnología en los procesos de impresión industrial de vidrio y cerámica. Para lograr resultados óptimos, las formulaciones de tinta de inyección de tinta también deben adaptarse a los cabezales de impresión de inyección de tinta existentes. La industria agradecería mejoras de las formulaciones de tinta existentes, así como el desarrollo de nuevas formulaciones de tinta de inyección de tinta.

35 El documento WO 2007/036942 A2 describe una tinta que proporciona un efecto similar al grabado para la impresión en superficies cerámicas. La tinta comprende un vehículo líquido y partículas submicrométricas que causan un efecto similar al grabado, donde el vehículo líquido puede ser un disolvente orgánico y donde las partículas submicrométricas pueden ser partículas de una frita de vidrio que contiene Bi. La composición de tinta puede comprender un dispersante, un agente de control de la reología o un polímero orgánico como aglutinante, todos los cuales son compuestos que

40 tienen una influencia en la estructura.

45 El documento EP 2 546 208 A1 se refiere a un método para producir un sustrato que tiene una apariencia esmerilada donde la composición para crear este efecto comprende un vehículo líquido y partículas de frita de vidrio, donde la frita de vidrio puede estar basada en zinc o bismuto y donde las partículas tienen un tamaño inferior a 3 μm , y preferiblemente están en el intervalo de 0,1 a 0,8 μm . Un dispersante puede estar presente en la composición descrita en el documento EP 2 546 208 A1, por ejemplo Bykumen.

50 El documento EP 2 684 920 A2 describe un panel de vidrio con alta resistencia al deslizamiento. La resistencia se logra depositando sobre la superficie del panel de vidrio una capa de tinta y cociendo la tinta de manera que las partículas de frita de vidrio presentes en la tinta se fusionen entre sí y con el vidrio. Las partículas no fundentes presentes en la tinta proporcionan una superficie rugosa. La tinta incluye partículas antideslizantes y fritas de vidrio a base de bismuto. El índice de refracción de la frita de vidrio se selecciona para que esté dentro de $\Delta n = 0,1$ del índice de refracción de la alúmina.

55 El documento EP 1 314 766 A1 describe una composición de tinta pigmentada que comprende un disolvente, un sistema aglutinante, al menos un pigmento y al menos un agente floculante. Los disolventes utilizados son principalmente agua, alcoholes y ésteres, es decir, disolventes que tienen una densidad de aproximadamente 1,00 g/cm^3 o inferior. En los ejemplos del documento EP 1 314 766 se utilizan etanol y dowanol DPM, que tienen una densidad inferior a 1 g/cm^3 . Dowanol DPM tiene una densidad de 0,953 g/cm^3 , como puede verse en la información

del producto. Un agente floculante se usa para formar un sedimento redispersable de un pigmento en una composición de tinta.

Breve resumen

5 El presente documento describe una tinta de inyección de tinta como se define en las reivindicaciones que se caracteriza por una velocidad de sedimentación excepcionalmente baja de partículas de frita de vidrio y pigmento. En la práctica, la tinta se gelifica de forma reversible cuando se extiende en reposo, lo que evita completamente la sedimentación. La tinta incluye un disolvente o una mezcla de disolventes y una frita de vidrio. La composición de tinta incluye una mezcla de dos fritas de vidrio, que podría ser una frita de vidrio basada en bismuto y una frita de vidrio de aditivo de zinc. La mezcla de las fritas de vidrio incluye partículas de dos tamaños; partículas de tamaño pequeño 0,3 - 0,8 micrómetros y partículas grandes con un tamaño de 0,8 micrómetros y hasta 2,0 micrómetros. La densidad del disolvente y la frita de vidrio se seleccionan de manera que la diferencia entre sus densidades sea pequeña. Los disolventes utilizados tienen una densidad superior a 1,10 g/cm³. El disolvente elegido también tiene una alta viscosidad en la medida de lo posible y mientras que permita unas propiedades de tinta adecuadas. La relación entre las partículas de pigmento y las partículas de frita de vidrio sería típicamente de al menos 1:1 a 1:3.

15 La frita de vidrio, y en particular la que da lugar a partículas de tamaño pequeño de 0,3 a 0,8 micrómetros, se muele en presencia de un dispersante de floculación controlada. Dicho dispersante podría ser, por ejemplo, una silicona que contiene un aditivo humectante y dispersante, tal como una solución de un poliéster de ácido policarboxílico ácido insaturado de bajo peso molecular con un copolímero de polisiloxano, que está disponible comercialmente como BYK-220S. Las partículas de frita de vidrio de pequeño tamaño de 0,3 a 0,8 micrómetros permiten aumentar el brillo, la opacidad y/o la carga de pigmento de la capa de tinta final. Las partículas de frita de vidrio de pequeño tamaño y en particular las partículas de frita de vidrio a base de zinc reducen la velocidad de sedimentación de partículas a un tercio. La tinta también puede incluir aditivos antisedimentación y/o antidescolgamiento y/o aditivos de reología tales como BYK-410, BYK-415 y BYK-430 (agentes antidescolgamiento, 10% en ciclohexanol, disponible en BYK).

Breve lista de figuras y su descripción

25 FIG. 1 demuestra la relación entre el tiempo de molienda y el tamaño de partícula.

FIG. 2 es un gráfico que demuestra una relación lineal entre el tamaño de partícula y el grado de sedimentación.

Descripción detallada

30 Como se indicó anteriormente, las tintas de inyección de tinta para impresión en vidrio y cerámica deben tener propiedades consistentes dentro de las especificaciones requeridas. La variación en cualquier parámetro podría afectar a la intensidad y definición del color (y por tanto la calidad). Un aspecto para mantener los parámetros de densidad, viscosidad y tensión superficial de las tintas es mantenerlos a una temperatura constante. Esto se desea en todos los casos, incluidas suspensiones de partículas de pigmento y compuestos organometálicos tanto para disolventes orgánicos como para agua. En algunas impresoras, todo el depósito de tinta se mantiene a una temperatura constante, mientras que en otras solo las cámaras de boquillas pequeñas o las propias boquillas. En algunas impresoras, las tintas se agitan continuamente y fluyen en un ciclo desde el depósito principal a las cámaras pequeñas (y, en algunos casos, a las boquillas) y de nuevo al depósito principal. El funcionamiento de algunas impresoras incluye un procedimiento de lavado y se programan las etapas, todo sin interrupciones en el proceso de impresión. Por tanto, tintas estables con propiedades consistentes son altamente deseables.

40 Las tintas de inyección de tinta para cerámica contienen grandes cantidades de sólidos en partículas, incluidos los pigmentos y la frita de vidrio. Estos componentes en partículas tienden a agregarse y/o sedimentar en reposo, lo que conduce a una falta de homogeneidad de la impresión e incluso a bloqueos del sistema. Si la sedimentación o separación tiene lugar durante el proceso de secado de la tinta, puede afectar negativamente la apariencia del producto final, por ejemplo en términos de homogeneidad o reproducibilidad. Por estas razones, las impresoras de inyección de tinta para tintas que contienen materiales en partículas, tales como tintas para imprimir en vidrio o materiales cerámicos, generalmente incluyen sistemas para la circulación y agitación de la tinta para evitar estos problemas. Además, se puede usar el lavado regular del cabezal de impresión para garantizar que la tinta estancada no cause problemas en el cabezal de impresión. Estos requisitos necesariamente dan lugar a costos de hardware y mantenimiento, así como en desperdicio de tinta. Por tanto, la industria agradecería tintas con un bajo índice de sedimentación que reduzcan o eliminen la necesidad de estos sistemas.

50 La impresión por inyección de tinta da como resultado delgadas capas de tinta en relación con otras tecnologías de impresión, como la serigrafía. Se pueden producir capas de tinta más gruesas por múltiples pases en el mismo área, pero esta técnica requiere una inversión tanto en (i) tiempo como en (ii) tinta, además de aumentar la probabilidad de sangrado de la tinta. Por tanto, es ventajoso que las tintas de inyección de tinta tengan una alta carga de pigmento para proporcionar una alta opacidad en una capa de tinta delgada. Sin embargo, para proporcionar una resistencia adecuada al rayado, el pigmento debe estar unido y encapsulado mediante frita. Se debe usar suficiente frita, y el contenido total de sólidos de la tinta debe permanecer en un nivel imprimible. La eficacia de unión de la frita proporciona así un límite en la cantidad de pigmento que se puede usar en una tinta. Por tanto, tintas que soportan una alta carga de pigmento son requeridas por la industria.

Se prefiere una alta carga de partículas en la tinta con el fin de maximizar propiedades tales como la opacidad y la resistencia al rayado. Sin embargo, altas cargas de partículas causan problemas como la obstrucción de los canales finos y alta viscosidad. El uso de disolventes de baja viscosidad es una forma típica de mantener la tinta en movimiento con la mayor libertad posible y con la menor viscosidad posible.

- 5 La opacidad se relaciona con la capacidad de bloquear el paso de la luz a un lado del revestimiento y al otro. Es una propiedad clave de muchos recubrimientos, por ejemplo, cuando se usa tinta para cubrir piezas antiestéticas o sensibles a la luz. Las tintas de inyección de tinta para cerámica a menudo son de baja opacidad en comparación con las tecnologías de impresión de la competencia, debido a la delgada capa de tinta producida. Al igual que con la carga de pigmento, la baja opacidad puede abordarse recurriendo a capas de tinta gruesas, pero esto trae los inconvenientes ya comentados. Sin embargo, tintas que proporcionan una mayor opacidad de la capa impresa serían preferidas por la industria.

Además, las tintas a menudo se especifican para tener un alto brillo. El brillo es deseable no solo desde un punto de vista estético, sino también porque indica una superficie altamente plana y no porosa, que es más resistente a las manchas, marcas y daños químicos que las superficies mates.

- 15 Después de haber aplicado tinta cerámica a un sustrato, se debe cocer toda la estructura para sinterizar la tinta y desarrollar el esmalte final. Este proceso requiere una cierta combinación de temperatura y tiempo, y cuanto menores sean los requisitos, mayor es el número de aplicaciones que pueden abordarse. Sin embargo, el desarrollo de formulaciones de frita que tienen bajos requisitos de cocción al tiempo que mantienen una alta estabilidad química, es extremadamente difícil, por lo que se debe hacer algún compromiso entre el tiempo / temperatura de cocción y otras propiedades.

- 20 Finalmente, el costo de producción de tinta es un tema crucial para el desarrollo con éxito de tinta de inyección de tinta económicamente viable. Para tintas de inyección de tinta para cerámica que contienen cantidades significativas de frita de vidrio finamente molida, esta frita representa una contribución importante, a menudo la contribución más importante, al costo de producción de la tinta. Por tanto, una tecnología que permita reducir el costo o el contenido de la frita es altamente deseable.

Estos y otros problemas podrían resolverse con la selección de partículas de frita de vidrio del tamaño adecuado, la introducción de dispersantes que controlan la floculación, el uso de aditivos antidescolgamiento y antisedimentación, la introducción de ingredientes de tinta que reducen la gelificación en reposo, el uso de un vehículo de viscosidad relativamente alta, y la minimización del desequilibrio de la densidad entre los ingredientes de tinta líquidos y sólidos.

- 30 Tamaño de partículas de frita pequeña

La frita de vidrio es uno de los componentes principales de las tintas cerámicas. La función de la frita de vidrio es unir las partículas de pigmento y fusionarlas con el material del sustrato para producir una estructura fuerte y continua. Las partículas de frita deben ser lo suficientemente pequeñas para proporcionar una homogeneidad visible para la tinta cocida final (por ejemplo, más pequeña que 20 micrómetros), y generalmente se muelen no más pequeñas que el tamaño necesario debido al costo mucho mayor provocado al moler partículas a tamaños cada vez más pequeños. Por tanto, el tamaño de partícula de la frita en general está determinado por los requerimientos de la tecnología de impresión. En el caso de la tecnología de serigrafía, donde las partículas solo deben pasar a través de la malla y la sedimentación se controla fácilmente debido a la alta viscosidad de la tinta, se utilizan tamaños de partículas relativamente altos, -alcanzados, por ejemplo, por el proceso rentable de molienda por inyección. Sin embargo, en las tintas de inyección de tinta, es necesario que las partículas sean lo suficientemente pequeñas para depositarse por inyección a través de pequeños orificios. Por tanto, se utilizan tamaños de partículas de menos de 3 micrómetros, y más a menudo menos de 1 micrómetro. Para mantener estas partículas suspendidas en la tinta durante el funcionamiento de la impresora, se utilizan mecanismos de circulación y agitación. Por tanto, las dispersiones de partículas para tales impresoras solo necesitan ser inyectables y no sedimentables.

- 45 La teoría sugiere que la velocidad de sedimentación de las partículas es proporcional al tamaño de las partículas y, por tanto, las partículas más pequeñas se sedimentan más lentamente que las más grandes. Además, el movimiento browniano y la estructura de dispersión interna dictan que, por debajo de cierto tamaño de partícula, la sedimentación puede inhibirse por completo. Dicha inhibición de la sedimentación puede proporcionar una ventaja para la construcción de impresoras, ya que los mecanismos de agitación serán innecesarios. De todos modos, se evitan los tamaños muy pequeños de fritas debido al alto costo de producción y la alta viscosidad de tales dispersiones (la viscosidad aumenta significativamente al disminuir el tamaño de las partículas, y las tintas de inyección de tinta deben tener una viscosidad baja, generalmente en el intervalo de 5-50 cP).

- 55 El tamaño de partícula en fritas molidas generalmente se mide mediante un aparato de dispersión de luz como los desarrollados y comercializados por Malvern Instruments Ltd., Malvern WR14 1XZ Reino Unido o por Fritsch Laboratory Instruments GmbH, 55743 Idar-Oberstein Alemania. Estos instrumentos realizan una medición indirecta basada en el análisis de los patrones de dispersión de la luz, mientras las partículas están suspendidas en vehículos líquidos. Existen otras posibilidades para la medición del tamaño de partículas, tales como la medición individual y el recuento de partículas bajo el examen SEM. Tamaños de partículas más grandes se pueden determinar por tamizado.

La molienda produce una distribución de tamaño y forma de partículas en lugar de una población de partículas con tamaño y forma idénticos. Sin embargo, en el campo de las tintas de inyección de tinta, el término "tamaño de partículas" se entiende comúnmente como el tamaño promedio de las partículas según lo informado por un instrumento de dispersión de la luz. Para los propósitos del presente trabajo, se utiliza un instrumento Frisch Analysette 22, que emplea un análisis de Fraunhofer, y el tamaño de partículas promedio se presenta como el D50 (el diámetro medio de las partículas en masa; MMD). Para las suspensiones discutidas, la D50 típicamente varía de manera insignificante de la D(4,3), que es otra definición ampliamente usada del tamaño promedio de partículas.

El presente documento implica la molienda de partículas de frita a un tamaño mucho más pequeño que el que se usa típicamente en tintas de inyección de tinta para cerámica, específicamente a un tamaño promedio en el intervalo de 0,3 a 0,8 micrómetros. Además de la inhibición de la sedimentación, este tamaño de partículas proporciona ventajas inesperadas en términos de brillo, opacidad y carga de pigmento en las tintas, que a su vez permite un menor costo (debido al uso reducido de la frita) y la posibilidad de una impresión mejorada (por ejemplo, permitiendo un espesor menor de tinta húmeda o un menor contenido total de partículas).

Según la descripción, la frita molida a un tamaño de partículas muy pequeño imparte brillo y opacidad a una tinta, al tiempo que reduce el contenido total de frita requerido. Por tanto, se podría encontrar un equilibrio entre el costo de molienda de la frita y las propiedades de la tinta al incluir dos tamaños de frita en una tinta: una frita de mayor tamaño de partícula, por ejemplo, partículas de 1,5 a 2,0 micrómetros o más, que proporciona la mayoría de las propiedades requeridas, junto con una frita de menor tamaño de partículas de 0,3 a 0,8 micrómetros que proporciona propiedades como el brillo. Una combinación de tamaños de fritas puede incluso impartir ventajas adicionales. Mientras que una tinta que contiene solo un tamaño de frita se secará para formar una capa precocida que contiene pequeños huecos entre las partículas empaquetadas, la adición de una pequeña cantidad de partículas más pequeñas permitirá que se llenen algunos de los huecos, lo que resulta en una capa seca más densa y, por consiguiente, una tinta que puede cocerse más fácilmente, en una combinación de tiempo / temperatura más baja. La proporción de fritas puede ajustarse para proporcionar la mezcla deseada para una aplicación específica. Por ejemplo, una proporción de frita de tamaño de partículas más grande a frita de tamaño de partícula más pequeña de aproximadamente 10:1 permite la formación de una capa de tinta densa y de cocción rápida, mientras que una proporción de 2:1 permite una capa de tinta cocida de mayor brillo y opacidad.

Tamaño y selección de pigmento y otras partículas aditivas.

La resistencia máxima a la sedimentación de partículas, pigmentos y otras partículas aditivas también podría mejorarse moliéndolas a un tamaño pequeño con el uso de un dispersante de floculación controlado. Para muchos pigmentos, esto se logra fácilmente ya que se muelen fácilmente a tamaños pequeños, o incluso se venden de forma estándar en tamaños de partículas pequeñas. Por ejemplo, el dióxido de titanio se suministra normalmente a un tamaño de partículas de alrededor de 250 nm, ya que a este tamaño se maximiza su capacidad para dispersar la luz visible.

Se han probado una variedad de pigmentos y probablemente se podrían usar más con la tinta actual para proporcionar a la tinta el color deseado. Por ejemplo, Copper Chromite Black Spinel disponible comercialmente de Shepherd Color Company, Cincinnati OH 45246 Estados Unidos de América con los nombres comerciales BK 430 y BK 30C965; Cobalto-aluminato-azul-espinela disponible comercialmente de Fredcolors 08211 Barcelona, España con los nombres comerciales Inorplast Blue DC-1500 o Blue 385 comercialmente disponible de Shepherd Color Company; Óxidos de níquel, cobalto y titanio comercialmente disponibles de Shepherd Color Company con el nombre comercial Green 5 u Óxidos de níquel, cobalto, titanio y zinc comercialmente disponibles de BASF Chemical Company Ludwigshafen Alemania; níquel antimonio titanio amarillo rutilo comercialmente disponible de Shepherd Color Company con los nombres comerciales Yellow 10C112 y Yellow 10P110 o pigmentos de níquel rutilo disponibles de Heubach GmbH 38685 Langelsheim Alemania bajo el nombre comercial Heucodur Yellow G 9064; Dióxido de titanio disponible en una amplia gama de proveedores y otros pigmentos.

Cabe señalar que algunas tintas podrían usar ciertos pigmentos de gran tamaño de partículas o partículas funcionales. Por ejemplo, algunos pigmentos pierden su color o la intensidad del color en partículas pequeñas. Las tintas que contienen tales partículas pueden no ser posibles de formular sin sedimentación, lo que requiere una impresora con agitación constante de la tinta. Sin embargo, el uso de aspectos de esta descripción puede aún ser relevante para tales tintas, por ejemplo, para proporcionar brillo y/u opacidad, o para reducir la velocidad de sedimentación a niveles más manejables.

Dispersantes de floculación controlada

Las tintas de inyección de tinta requieren baja viscosidad, alta capacidad de filtrado y facilidad para inyección a través de pequeñas aberturas. Como tales, la sabiduría convencional dicta que las partículas deben estar lo más separadas posible y que cualquier agregación o floculación debe ser inhibida. Esto es particularmente cierto ya que se sabe que la agregación es una causa común de sedimentación y pérdida de brillo en los recubrimientos.

La presente divulgación emplea el uso de dispersantes de "floculación controlada", tales como un poliéster de ácido policarboxílico ácido insaturado de bajo peso molecular con un copolímero de polisiloxano disponible comercialmente de BYK-Chemie GmbH 46483 Wesel Alemania bajo el nombre BYK-220S; un poliéster de ácido policarboxílico ácido

- insaturado de bajo peso molecular, disponible comercialmente en BYK-Chemie GmbH bajo el nombre de BYKUMEN, una sal de amida parcial y alquilamonio de un policarboxílico insaturado de bajo peso molecular, disponible comercialmente en BYK-Chemie GmbH bajo el nombre de LACTIMON; un polímero de ácido policarboxílico insaturado de bajo peso molecular comercialmente disponible en BYK-Chemie GmbH bajo el nombre de BYK-P-104; y una sal de alquil amonio de un ácido policarboxílico disponible comercialmente de BYK-Chemie GmbH bajo el nombre de ANTI-TERRA-203/4/5. Estos dispersantes causan la formación de redes débiles entre partículas en suspensión. Cuando se utilizan junto con un tamaño pequeño de partículas de frita, se encontró que el uso de estos dispersantes da lugar a tintas de sedimentación muy lenta que retienen inesperadamente una baja viscosidad a velocidades de cizallamiento de trabajo, junto con capacidad de filtración de la tinta y brillo en el producto impreso final.
- 5
- 10 En casos en que la minimización de la sedimentación no sea un problema importante, el uso de dispersantes de floculación controlada podría sustituirse por el uso de dispersantes tradicionales. La molienda de frita a partículas de 0,3-0,8 micrómetros en dispersantes defloculantes "tradicionales" (por ejemplo, una familia de dispersantes comercialmente disponibles con el nombre comercial de BYKJET, u otros dispersantes de la familia DISPERBYK como DISPERBYK 106, 110, 116, 145, 180, etc.) proporciona frita que se podría usar sola o en combinación con otros lotes de frita para, por ejemplo, aumentar el brillo, la carga de pigmentos u opacidad.
- 15

Aditivos antidescolgamiento y antisedimentación

- En el caso de las tintas que tienen aditivos de baja viscosidad, antidescolgamiento y/o antisedimentación de baja viscosidad, como la solución de una urea modificada comercialmente disponible de BYK-Chemie GmbH bajo los nombres comerciales BYK-410, BYK-415 y BYK-430, podría usarse para mejorar la resistencia de una tinta a la sedimentación del pigmento y la frita a costa de una viscosidad elevada. También podrían utilizarse aditivos antisedimentación inorgánicos. Dichos aditivos también pueden ayudar a reducir el sangrado durante la impresión, aunque tienden a aumentar la viscosidad, por lo que solo se pueden usar en cantidades limitadas.
- 20

Minimización del desajuste de densidad entre los disolventes y la frita de vidrio

- Con todas las demás variables constantes, la velocidad de sedimentación en una dispersión ideal es proporcional a la diferencia de densidad entre el líquido y el sólido suspendido. En las fritas típicas para tintas cerámicas, se utiliza vidrio de óxido de bismuto como un aditivo primario para lograr propiedades termofísicas y químicas adecuadas. Una opción alternativa para usar óxido de zinc en lugar de bismuto es menos preferida debido a la menor resistencia química que las tintas basadas en este pueden alcanzar.
- 25

- Sin embargo, la densidad de la frita de vidrio de óxido de bismuto está en el intervalo de 5,6 a 7,5 g/cm³, mientras que la densidad del óxido de zinc es de 2,6 a 3,3 g/cm³. Por tanto, las fritas de vidrio basadas en el aditivo de zinc dan como resultado una menor densidad y, por tanto, se sedimentan significativamente más lentamente. En esta descripción, se encuentra que la inhibición de la sedimentación aporta ventajas a las tintas cerámicas, y por tanto el uso de fritas a base de zinc se vuelve inesperadamente más preferido, teniendo una ventaja de densidad previamente no considerada sobre las fritas a base de bismuto.
- 30

- Además, el desajuste de densidad entre líquido y sólido puede minimizarse mediante la elección de un sistema de solvente de alta densidad. Las tintas para inyección de tinta se basan típicamente en disolventes como los glicol éteres (densidad 0,9-1,0 g/cm³) o compuestos hidrocarbonados (densidad 0,7-1,0 g/cm³). Disolventes de alta densidad se emplean como parte del sistema de disolventes de la presente invención para mejorar la velocidad de sedimentación. Ejemplos incluyen disolventes que contienen azufre (por ejemplo, sulfolano, densidad 1,26); disolventes clorados (por ejemplo, pentaclorobenceno, densidad 1,8); carbonatos como el carbonato de propileno (densidad 1,21 g/cm³) y otros disolventes de alta densidad como el malonato de dimetilo (densidad 1,15 g/cm³). También se pueden agregar solutos para aumentar la densidad del vehículo líquido. (En general, se lograron bajas velocidades de sedimentación para tintas en las que la relación de la densidad de la frita de vidrio basada en el aditivo de zinc a la densidad del disolvente, es de al menos 3,3 a 1,0 o, en el mejor de los casos, de 2,6 a 1,0).
- 35
- 40

- 45 Uso de vehículo de alta viscosidad

- La velocidad de sedimentación de las partículas en una suspensión es en gran parte proporcional a la viscosidad del vehículo de suspensión. Dado que la viscosidad de la tinta en conjunto depende no solo de la viscosidad del vehículo, sino también de las interacciones de las partículas, puede ser posible diseñar tintas con una viscosidad del vehículo inusualmente alta, particularmente mediante el uso de disolventes que normalmente pueden ser ignorados. La mayoría de los disolventes utilizados en la formulación de tintas de inyección de tinta tienen una viscosidad en el intervalo de 0,5-5,0 cP, pero las tintas pueden ser inyectables hasta 25 cP o incluso más.
- 50

- La mezcla cerámica (+/-)-2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano disponible comercialmente de Rhodia 69457 Lion France con el nombre comercial Augeo SL 191, tiene una viscosidad de ~11 cP. El etilenglicol tiene una viscosidad de ~16 cP, y el Dowanol TPM tiene una viscosidad de ~5,5 cP. Estos disolventes se pueden utilizar hasta en un 50% en peso en tintas. Disolventes de mayor viscosidad, como el propilenglicol (42 cP), el ciclohexanol (41 cP) y el dietilenglicol (36 cP), pueden utilizarse hasta en un 20% en peso. Tal uso de disolventes de alta viscosidad, incluso en mezclas junto con disolventes de menor viscosidad, proporciona un vehículo de alta viscosidad que impide la
- 55

sedimentación. Una mezcla adecuada que incluya tanto un disolvente de alta viscosidad como un disolvente de alta densidad puede proporcionar el vehículo más óptimo.

5 Dependiendo de la elección de la frita y los pigmentos, así como de otras consideraciones tales como la facilidad para imprimir, la seguridad y los problemas medioambientales, también se pueden utilizar sistemas de disolventes distintos de los mencionados anteriormente. Por ejemplo, pueden utilizarse disolventes no polares a base de compuestos hidrocarbonados/parafinas, tales como compuestos hidrocarbonados isoparafínicos disponibles en el mercado en Exxon Mobil Company Houston, TX 77079-1398 Estados Unidos de América con el nombre comercial Isopar M.

Gelificación en reposo

10 La sedimentación puede evitarse completamente mediante la gelificación controlada de una tinta en reposo en ausencia de agitación, particularmente en ausencia de sinéresis, que es un proceso que reduce la homogeneidad. Por lo tanto, es deseable que la tinta se gelifique en reposo durante períodos prolongados mientras permanece fluida y de viscosidad imprimible en la escala de tiempo de impresión. Las tintas que se gelifican con una energía muy débil pueden volver a la fluidez con una agitación mínima, mucho menos de lo necesario para redispersar las tintas sedimentadas. Las estrategias de tamaño de partícula pequeño, dispersantes de floculación controlada y aditivos antidescolgamiento/antisedimentación son todas conducentes a la creación de tintas que exhiben el comportamiento deseado.

Procesos de preparación de tintas y ejemplos

Molienda de frita

20 Un ejemplo comparativo de una frita de bismuto-borosilicato "JFC004" disponible comercialmente de Johnson Matthey Plc., Londres EC4A 4AB Gran Bretaña se molió en húmedo moliendo con perlas a una concentración del 65-70% en éter monometílico de dipropilenglicol (DPM) con 2% de BYK-220S. La reducción de la viscosidad y la tasa de reducción del tamaño de partículas resultaron ser más eficientes con este dispersante de floculación controlada que con cualquier dispersante no floculante probado. Con otros dispersantes, la tasa de reducción del tamaño de partículas disminuyó y la suspensión se espesó antes de alcanzar un tamaño de partículas final de 0,8 micrómetros, pero con este dispersante de floculación controlada, se logró un tamaño de partículas de 0,6 micrómetros con una distribución media del 50%. La FIG. 1 demuestra la relación entre el tiempo de molienda y el tamaño de partículas.

Velocidad de sedimentación reducida – pequeño tamaño de partículas

30 Las dispersiones de frita a base de bismuto "JFC004" en DPM se ajustaron a una concentración de 50% en peso de sólidos inorgánicos. Una pequeña muestra en un frasco de muestra de aproximadamente 20 mm de diámetro se examinó a lo largo del tiempo y se anotó el grado de sedimentación del volumen sólido suspendido. Se encontró que la muestra de pequeño tamaño de partículas se sedimentaba mucho más lentamente que la muestra de tamaño de partícula grande:

Muestra	Tamaño de partículas (D50)	Sedimentación (3 días)	Sedimentación (7 días)
42-125-02*	0,58 micrómetros	1 mm	1,5 mm
42-125-04	0,85 micrómetros	2 mm	4,5 mm

* Los números de muestra de tinta son números dados por los autores de la presente descripción en el curso del proceso de desarrollo de tinta.

35 Cabe señalar que la sedimentación aparente inicial muy pequeña de ~1mm puede ser el resultado de un proceso similar a la sinéresis en lugar de la sedimentación verdadera. Una reducción del 30% en el tamaño de partículas (de 0,85 a 0,58 micrómetros) resultó en una mejora de 3 veces en la velocidad de sedimentación. Esta mejora es considerablemente más de lo que podría esperarse de la teoría ideal de las dispersiones (que predeciría solo una mejora del 30%).

Velocidad de sedimentación reducida - frita de vidrio a base de zinc

40 Dispersiones de fritas a base de zinc y bismuto a tamaños de partículas similares se ajustaron a una concentración de 50% en peso de sólidos inorgánicos en DPM. Se examinó una pequeña muestra en un frasco de muestra de aproximadamente 20 mm de diámetro a lo largo del tiempo y se anotó el grado de sedimentación del volumen sólido suspendido. Se encontró que la sedimentación de la frita a base de zinc, incluso en partículas de mayor tamaño de frita, es considerablemente más lenta, prácticamente despreciable, que la frita a base de bismuto. Los autores de la descripción asumen que este fenómeno se debe principalmente a la menor densidad de la frita a base de zinc:

Muestra	Base	Tamaño de partículas (D50)	Sedimentación (3 días)	Sedimentación (1 semana)
42-113-04	Zinc	1,00 micrómetros	2 mm	2,5 mm
42-125-04	Bismuto	0,85 micrómetros	2 mm	4,5 mm

5 La frita de vidrio a base de zinc se molió en DPM durante un largo período de tiempo, y se tomaron muestras periódicamente. Estas muestras se diluyeron para proporcionar dispersiones de frita a una concentración de partículas del 50% en peso, y se dejaron reposar durante 3 días. Después de este tiempo, se midió el grado de sedimentación (en términos de la altura de disolvente nominalmente libre de partículas en la parte superior de la mezcla). La FIG. 2 es un gráfico que demuestra que se ha encontrado una relación lineal entre el tamaño de partículas y el grado de sedimentación.

La extrapolación de la relación lineal encuentra inesperadamente que a un tamaño de partículas de 0,6 micrómetros o menos, la sedimentación podría detenerse por completo.

10 Se debe tener en cuenta que una parte de la sedimentación aparente inicial puede ser el resultado de un proceso de sinéresis en lugar de una sedimentación verdadera (se entiende que la sinéresis es la extracción o expulsión de un líquido de un gel). La superioridad de la frita a base de zinc en la resistencia a la sedimentación es incluso más marcada de lo que los datos sugieren de inmediato, ya que la frita de zinc se muele a un tamaño de partícula más grande, que se podría esperar que se sedimente más rápidamente.

15 Disminución de la velocidad de sedimentación: uso de dispersantes de floculación controlados

Aunque se examinaron varios dispersantes de floculación controlada, se encontró que algunos eran incompatibles con el disolvente utilizado en los estudios (DPM), y se encontró que algunos causaban una viscosidad inaceptablemente alta. Por lo tanto, los estudios se concentraron en el dispersante de floculación controlada BYK-220S, que se demostró que proporcionaba indudablemente la mejor reducción de la viscosidad de los dispersantes probados y, al mismo tiempo, tenía una buena compatibilidad con DPM. Los autores de la presente descripción no excluyen que se encontrarán otros dispersantes de floculación controlada adecuados.

La velocidad de sedimentación de la frita a base de zinc se midió con el dispersante de floculación controlada BYK-220S en comparación con Disperbyk-145 (el dispersante no floculante de mejor rendimiento encontrado para la frita):

Muestra	Dispersante	Sedimentación (3 días)	Sedimentación (7 días)
42-113-01	BYK-220S (2%)	1,5 mm	2 mm
42-113-04	Disperbyk-145 (2%)	2 mm	2,5 mm

25 Aunque la mejora es pequeña, la velocidad de sedimentación se reduce no obstante con el uso del dispersante de floculación controlada. También se debe tener en cuenta que las tintas de inyección de tinta cerámicas típicas se sedimentan a un ritmo mucho más rápido, por ejemplo, 7 mm en 3 días y 14 mm en 7 días.

30 Además de la disminución de la velocidad de sedimentación observada con los pigmentos de floculación controlada, se encuentra una ventaja adicional. Una vez que se ha producido la sedimentación, el sedimento formado bajo la floculación controlada es mucho más móvil y se redispersa más fácilmente que el sedimento formado con dispersantes "tradicionales" no floculantes.

Opacidad mejorada - tamaño de partículas de frita pequeño

35 El análisis de la frita molida a diferentes tamaños encontró que la frita de tamaño de partículas muy pequeño daba la ventaja de una mayor opacidad. Las dispersiones de frita se ajustaron al 50% en peso de sólidos inorgánicos y se revistieron para dar capas húmedas de 60 micrómetros de espesor.

Muestra	Tamaño de partículas (D50)	Opacidad
42-125-03	0,58 micrómetros	84%

Muestra	Tamaño de partículas (D50)	Opacidad
42-125-04	0,85 micrómetros	76%

5 La muestra creada a partir de la frita con un tamaño de partículas 30% más pequeño (0,58 micrómetros frente a 0,85 micrómetros) resultó en una opacidad superior mayor de un 10%. Los autores de la presente descripción creen que la razón de este aumento en la opacidad es el mayor número y el menor tamaño de los huecos entre las partículas empaquetadas en la capa de tinta seca. Es ventajoso usar un tamaño de partículas de frita más pequeño para la producción de muchas tintas, particularmente aquellas que implican pigmentos transparentes donde se requiere opacidad.

Brillo y opacidad mejorados - preparación de tinta blanca

10 Se prepararon tintas blancas usando frita a base de bismuto molida en diferentes tamaños y, por lo demás, formulaciones idénticas. Se utilizaron cargas de pigmento de 10,5% en peso y 14% en peso. El pigmento utilizado fue dióxido de titanio a un tamaño de partículas de 250 nm. Este pigmento tiende a producir tintas mate, particularmente en cargas de pigmento más altas. Las muestras de las tintas se revistieron a un espesor de capa de 60 micrómetros, luego estas muestras se secaron y se cocieron a 690°C para obtener un esmalte final. Se midieron el brillo y la opacidad:

Muestra de tinta	Tamaño de frita	Pigmento	Brillo	Opacidad
45-34-1	0,58 micrómetros	10,5 % en peso	114	97%
45-33-2	0,85 micrómetros	10,5 % en peso	72	94%

15 Para las muestras que contenían un 10,5% de pigmento, el tamaño de partículas de frita más pequeño resultó en tinta con un brillo y opacidad mucho más altos que el tamaño de partículas más grande. La razón de la opacidad mejorada no está clara, pero la diferencia encontrada es suficiente para ofrecer una tinta notablemente superior.

Muestra de tinta	Tamaño de frita	Pigmento	Brillo
45-34-02	0,58 micrómetros	14 % en peso	50
45-02-02	0,85 micrómetros	14 % en peso	20

20 Para las muestras que contienen 14% de pigmento, se encontró menos brillo. De todos modos, el brillo logrado para el tamaño de partículas de frita más pequeño fue 2,5 veces mayor que el obtenido con el tamaño de partículas de frita más grande.

25 Estas tintas también exhibieron una ligera gelificación después de dejar reposar durante 24 horas. Esta gelificación fue suficiente para evitar la sedimentación indefinidamente, pero la tinta volvió a un estado líquido después de una ligera agitación.

Mayor carga de pigmento y menor requerimiento de frita - preparación de tinta negra

30 Se prepararon tintas negras usando frita a base de bismuto molida en diferentes tamaños y pigmento de tamaño de partículas pequeño. Las tintas se prepararon con un contenido total de partículas del 49% en peso, pero con diferentes proporciones frita:pigmento. Las muestras de las tintas se revistieron a un espesor de capa de 30 y 60 micrómetros, y luego estas muestras se secaron y se cocieron a 690°C para obtener el esmalte final. Para fines de comparación, se probó una tinta de inyección de tinta para cerámica disponible en el mercado con una carga de pigmento idéntica como punto de referencia. Se midieron el brillo y la opacidad:

Muestra de tinta	Tamaño de frita	Pigmento	Brillo (60µm)
45-35-01	0,58 micrómetros	11,2%	125

ES 2 737 829 T3

Muestra de tinta	Tamaño de frita	Pigmento	Brillo (60µm)
45-35-03	0,58 micrómetros	21 % en peso	118
45-36-02	0,85 micrómetros	21 % en peso	25

5 Las muestras de 60 micrómetros demuestran la capacidad de la frita de tamaño de partículas pequeño para producir capas de esmalte con alto brillo, incluso con un contenido de pigmento muy alto. Con un alto contenido de pigmento, las partículas de frita más grandes no proporcionan ningún brillo significativo, mientras que las partículas de frita más pequeñas aún dan muy poca reducción de la tinta de bajo contenido de pigmento. A 60 micrómetros de espesor húmedo, la opacidad es extremadamente alta y no fue medible.

Muestra de tinta	Tamaño de frita	Pigmento	Brillo (30µ)	Opacidad (30µm)
45-35-03	0,58 micrómetros	21 % en peso	91	99,5%
45-35-01	0,58 micrómetros	11,2 % en peso	124	98,3%
CASS-0001 *	~0,9 micrómetros	11,2 % en peso	110	97,4%
• Esta tinta está disponible comercialmente de Dip-Tech Ltd., 44536 Kefar Sava Israel				

10 En las muestras revestidas a 30 micrómetros, la opacidad fue medible aunque muy alta. A simple vista, se pudo ver cierta cantidad de luz que pasa a través de las muestras con un 11,2% de pigmento, pero no se observó transmisión de luz para la muestra con un 21% de pigmento. Las tintas de pequeño tamaño de partículas de frita dieron una opacidad más alta que la tinta de referencia comercial, incluso con el mismo contenido de pigmento. Con mayor contenido de pigmento, la opacidad fue aún mayor, con solo una pérdida muy pequeña de brillo. Claramente, una tinta basada en la frita de tamaño de partícula pequeño podría proporcionar un brillo y opacidad comparables a la tinta comercial en un espesor de capa mucho menor, o alternativamente un brillo y una opacidad más altos en el mismo espesor de capa.

Mezcla de tamaños de pigmentos

20 La tinta para inyección de tinta negra comercial CASS-0001 (disponible de Dip-Tech Ltd. Israel), que contiene una frita en el intervalo de 0,8-2,0 micrómetros, se modificó agregando un 3,5% de una frita de borosilicato de bismuto molida a 0,7 micrómetros. La tinta resultante contenía una mezcla de tamaños de fritas, con una proporción de fritas de menor a mayor en el intervalo de 1:7-1:15. La tinta modificada y la tinta original CASS-0001 se compararon después de cocer en un horno de rodillos a 610°C y 620°C durante 105 segundos. La tinta con la mezcla de tamaños de fritas proporcionó una negrura más intensa, así como un brillo que fue mayor en 10 unidades de brillo.

REIVINDICACIONES

1. Una tinta que comprende:
 - una frita de vidrio molida a un tamaño de partículas de 0,3 a 0,8 micrómetros;
- 5 un disolvente, donde el disolvente es uno de un grupo de disolventes con densidad superior a 1,10 g/cm³; y un dispersante desfloculante o de floculación controlada.
2. La tinta según la reivindicación 1, donde la frita de vidrio es una de un grupo de fritas de vidrio que consisten en una frita de vidrio basada en bismuto y una frita de vidrio de aditivo de zinc o una mezcla de las mismas.
3. La tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, donde al menos una frita de vidrio incluye partículas de dos tamaños diferentes, partículas con un tamaño de entre 0,3 a 0,8 micrómetros y partículas con un tamaño de 0,8 a 10 2,0 micrómetros.
4. La tinta según la reivindicación 1, donde la frita de vidrio que incluye partículas con un tamaño de 0,3-0,8 micrómetros tiene una velocidad de sedimentación en partículas reducida a un tercio.
5. La tinta según la reivindicación 4, donde la frita de vidrio se muele en presencia de un dispersante desfloculante.
- 15 6. La tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el disolvente es uno de un grupo de disolventes que consiste en disolventes que contienen azufre, disolventes clorados, disolventes de carbonato y malonato de dimetilo y una mezcla de los disolventes anteriores.
7. La tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la relación de la densidad de la frita de vidrio a la densidad del disolvente es de al menos 3,1 a 1,0.
- 20 8. La tinta según la reivindicación 1, donde el dispersante desfloculante es uno de un grupo de dispersantes desfloculantes que consiste en:
 - un poliéster de ácido policarboxílico ácido insaturado de bajo peso molecular con un copolímero de polisiloxano
 - un poliéster de ácido policarboxílico ácido insaturado de bajo peso molecular;
 - 25 una sal de amida parcial y alquilamonio de un ácido policarboxílico insaturado de bajo peso molecular;
 - un polímero de ácido policarboxílico insaturado de bajo peso molecular; y
 - una sal de alquil amonio de un ácido policarboxílico.
9. La tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además un pigmento y donde la relación de la frita de vidrio al pigmento es de al menos 1,0 a 1,0 (frita a pigmento 4: 1 hasta 1: 1)
- 30 10. La tinta según la reivindicación 9, donde el pigmento es uno de un grupo de pigmentos que consiste en pigmentos rojos, pigmentos amarillos, pigmentos azules, pigmentos naranjas, pigmentos blancos, pigmentos negros y otros pigmentos.
11. La tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además aditivos antisedimentación tales como BYK-410, BYK-415 y BYK-430.
- 35 12. La tinta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la tinta se gelifica de manera reversible tras un reposo prolongado, evitando de este modo completamente la sedimentación.

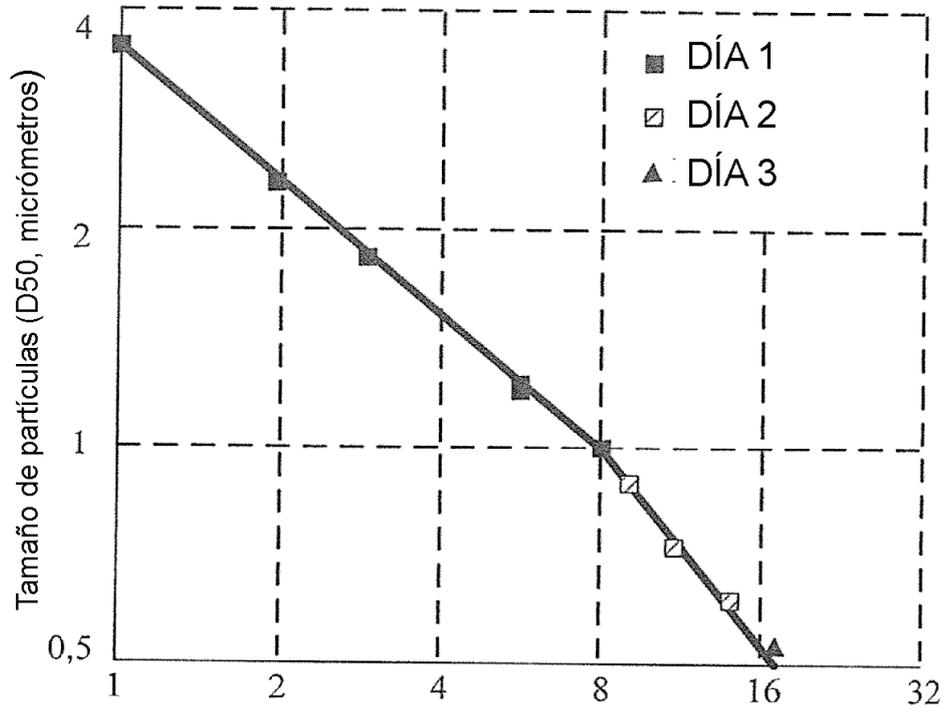


FIG. 1

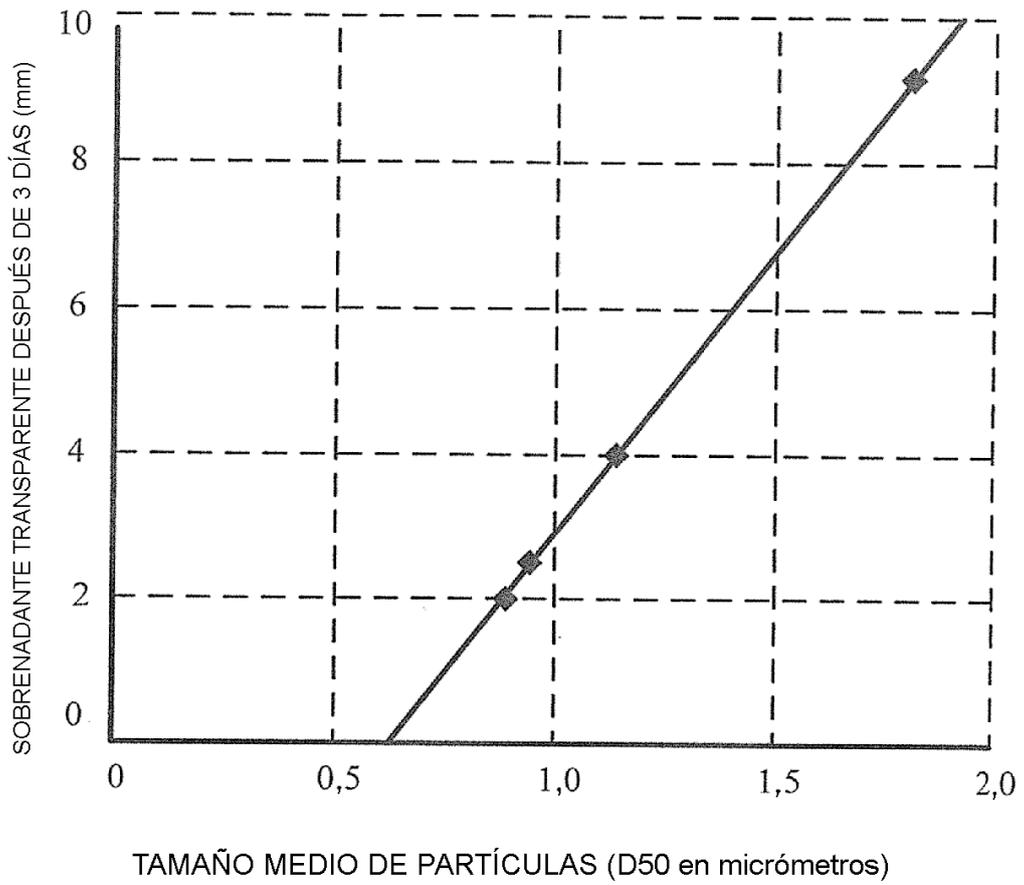


FIG. 2