

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 546**

21 Número de solicitud: 201830857

51 Int. Cl.:

C09D 11/12 (2006.01)

C09D 11/101 (2014.01)

B41M 1/34 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

31.08.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.03.2020

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

26.04.2019

Fecha de concesión:

15.09.2020

45 Fecha de publicación de la concesión:

22.09.2020

73 Titular/es:

**TECGLASS SL (100.0%)
Pol. Ind. Lalin 2000 Parcela 8ª 3º FASE
36500 Lalin (Pontevedra) ES**

72 Inventor/es:

**FERNÁNDEZ VÁZQUEZ, Javier y
TULADHAR, Tri Ratna**

74 Agente/Representante:

MONZON DE LA FLOR, Luis Miguel

54 Título: **TINTAS DE INYECCIÓN CERÁMICAS DIGITALES PARA VIDRIO Y PROCEDIMIENTO PARA OBTENER LAS MISMAS**

57 Resumen:

Tintas de inyección cerámicas digitales para vidrio y procedimiento para obtener las mismas.

Tintas de chorro de tinta cerámicas para sustratos no porosos (tales como vidrios y metales), mediante las cuales la viscosidad de las tintas a la temperatura de aplicación de chorro de 33-50°C es de 8-20 mPa.s y aumenta sustancialmente en un factor de más de 5 (a más de 100 mPa.s) después de descargar sobre el sustrato. La invención se refiere también a etapas de procesamiento/formulación y al ajuste de las propiedades volumétricas y dinámicas adecuadas para (i) impresión por chorro de tinta en el canal del cabezal de impresión y (ii) la alta viscosidad deseable después de descarga sobre el sustrato de vidrio. La tinta comprende: Composición de fritada de vidrio que está en forma de partículas que tienen una distribución volumétrica del tamaño de partícula Dv90 de menos de 1,5 µm, portadores (30-50% en peso) y aditivos (0-10%). La tinta de cerámica mitiga la salpicadura de tinta, difusión durante y después de la descarga y elimina/reduce los defectos de imagen debido a contaminaciones de polvo del entorno sobre tintas húmedas después de impresión.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 745 546 B2

DESCRIPCIÓN**TINTAS DE INYECCIÓN CERÁMICAS DIGITALES PARA VIDRIO Y
PROCEDIMIENTO PARA OBTENER LAS MISMAS**

5

OBJETO DE LA INVENCION

Es el objeto de la presente invención el desarrollo de tintas de chorro de tinta cerámicas novedosas para sustratos no porosos (tales como vidrios y metales),
10 mediante las cuales la viscosidad de las tintas a la temperatura de aplicación de chorro de 33-50 °C es de 8-20 mPa.s y aumenta sustancialmente en un factor de más de 5 (a más de 100 mPa.s) después de descargar sobre el sustrato. La invención se refiere también a etapas de procesamiento/formulación y al ajuste de las propiedades volumétricas y dinámicas adecuadas para (i) impresión por chorro de tinta en el canal
15 del cabezal de impresión y (ii) la alta viscosidad deseable después de descarga sobre el sustrato de vidrio. Estas tintas pueden aplicarse a chorro fiablemente sobre una superficie cerámica tal como vidrio usando dispositivos de chorro de tinta de gota bajo demanda comerciales, y mitigan la salpicadura de tinta, la difusión durante y después de la descarga y eliminan/reducen los defectos de imagen debidos a contaminaciones
20 de polvo por el entorno sobre tintas húmedas después de la impresión. Después de la aplicación a chorro, estas tintas pueden secarse a temperatura ambiente sin el uso de ninguna fuente de calentamiento externo tal como lámpara IR o estufa sin efectos secundarios sobre la definición de imagen y problemas de contaminación de polvo.

25 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Las tintas cerámicas digitales para superficie de vidrio contienen frita de vidrio y pigmento inorgánico como componentes funcionales principales. Los sistemas de chorro de tinta comerciales estándares tienen requisitos muy estrictos en términos
30 tanto de propiedades físicas como químicas para satisfacer los criterios de cabezales de impresión y aplicación a chorro. La mayoría de los cabezales de impresión de chorro de tinta industriales requieren una viscosidad fluida menor de 50 mPa.s para expulsar la gota a una velocidad mayor de 5 m/s. El alto contenido de sólidos y el tamaño de partícula en la tinta es un problema para el cabezal de impresión de chorro
35 de tinta en términos de bloqueo de la boquilla y aplicación a chorro fiable. Típicamente, la tinta de chorro de tinta de gota bajo demanda debería tener

- 8-20 mPa.s de viscosidad volumétrica a la temperatura de aplicación a chorro,
- 20-40 mN/m de tensión superficial,
- $< 1 \mu\text{m}$ de tamaño de partícula/pigmento altamente estable para fiabilidad de impresión y para prevenir el bloqueo de boquilla.

5

Las tintas cerámicas comerciales actuales para vidrio tienen más de un 40 % en peso de sólidos constituidos por fritas y pigmentos. La viscosidad de tales tintas es generalmente viscoelástica, mediante la cual la viscosidad disminuye al aumentar las tasas de cizallamiento. A menudo, la viscosidad a tasa de cizallamiento menor (a tasa de cizallamiento 1) podría ser un factor de casi dos o más a la viscosidad a una tasa de cizallamiento de 100-1000.

La temperatura tiene una influencia considerable sobre la viscosidad de la tinta. La viscosidad de la mayoría de las tintas de chorro de tinta cae casi un 50 % cuando se duplica la temperatura. Bastante a menudo, estas tintas se imprimen por encima de temperatura ambiente para llevar la viscosidad de la tinta dentro de las especificaciones del cabezal de impresión.

Al contrario que las baldosas de cerámica, al no ser el vidrio un sustrato absorbente, hay varias dificultades para imprimir tinta de chorro de tinta sobre vidrio. A menudo, el polvo del entorno se descarga sobre el sustrato de tinta húmedo mientras la tinta experimenta secado. En consecuencia, el polvo penetra en la tinta y da como resultado defectos de postimpresión tales como ojos de pez y cráteres que son claramente visibles en la imagen final cuando la tinta se seca y temple. Para impresión, cuando se requiere un alto volumen de deposición, a menudo la tinta migra debido a su mayor grosor y da como resultado la pérdida de definiciones de línea fina. Por ello, es altamente recomendable imprimir en un entorno de sala limpia (libre de polvo) para prevenir problemas relacionados con el polvo descargado sobre el sustrato impreso.

30

Es por lo tanto el objetivo de la presente invención superar los inconvenientes del estado de la técnica, a saber:

- aumentar la estabilidad de tinta y reducir significativamente la sedimentación de tintas cerámicas altamente cargadas de partículas que contienen frita de vidrio y pigmentos inorgánicos;
- rebajar el voltaje de accionamiento del cabezal de impresión requerido para aplicar a

chorro debido a una caída significativa de la viscosidad a la temperatura de aplicación a chorro;

- eliminar la salpicadura de tinta y retardar la difusión de tinta a lo largo de los bordes;
- retardar/eliminar los defectos causados por la descarga de cualquier contaminación

5 aérea tal como polvo en la pintura húmeda.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10 Como se ha mencionado anteriormente, el objeto de la invención es el desarrollo de tintas de chorro de tinta cerámicas novedosas para sustratos no porosos (tales como vidrio y metales), mediante las cuales la viscosidad de las tintas a la temperatura de aplicación a chorro de 33-50°C es de 8-20 mPa.s y aumenta sustancialmente por un factor de más de 5 (mayor de 100 mPa.s) después de descargar sobre el sustrato. La invención se refiere también a etapas de procesamiento/formulación y al ajuste de las propiedades volumétricas y dinámicas adecuadas para (i) impresión por chorro de tinta 15 en el canal del cabezal de impresión y (ii) la alta viscosidad deseable después de descarga sobre el sustrato de vidrio. Estas tintas pueden aplicarse a chorro fiablemente sobre una superficie cerámica tal como vidrio usando dispositivos de chorro de tinta de gota bajo demanda comerciales, y mitigan la salpicadura de tinta, la difusión durante y después de la descarga y eliminan/reducen los defectos de imagen debidos a contaminaciones de polvo por el entorno sobre tintas húmedas después de la impresión. Después de la aplicación a chorro, estas tintas pueden secarse a temperatura ambiente sin el uso de ninguna fuente de calentamiento externo tal como lámpara IR o estufa sin efectos secundarios sobre la definición de imagen y problemas 25 de contaminación de polvo.

Las invenciones se refieren a una formulación de composiciones de tinta de chorro de tinta cerámicas novedosas que da como resultado (i) **tinta termoplástica híbrida** y (ii) **tinta fotosensible híbrida**. Los rasgos clave son que ambas familias de tintas son 30 líquidas a temperatura ambiente y dentro de las especificaciones del cabezal de impresión a las temperaturas de aplicación a chorro, pero cambian a líquido de alta viscosidad (>100 mPa.s) sobre el sustrato después de la descarga.

La tinta de chorro de tinta termoplástica híbrida se diseña de tal modo que la viscosidad sea de alrededor de 6-20 mPa.s a una temperatura de aplicación a chorro 35 de 33°C y superior y aumente significativamente a más de 100 mPa.s cuando la temperatura de tinta cae en menos de 10°C a condiciones ambientales. En

comparación con esto, la viscosidad de la tinta de chorro de tinta estándar aumenta por un factor máximo de 2 o menos para una caída de 10°C de las temperaturas. Las tintas húmedas sobre el sustrato pueden secarse al aire posteriormente o usar cualquier forma de técnica de secado convencional, seguido de templado o cocción a alta temperatura.

La tinta de chorro de tinta fotosensible híbrida se diseña de tal modo que la viscosidad sea de alrededor de 6-20 mPa.s a una temperatura de aplicación de chorro de 33°C y superior. Tras la descarga sobre sustrato, la viscosidad de la tinta aumenta significativamente en más de 100 mPa.s por curado parcial de la tinta usando una lámpara de UV, IR o LED. Las tintas húmedas altamente viscosas sobre el sustrato pueden secarse entonces al aire o usar cualquier forma de técnica de secado convencional, seguido de templado o cocción a alta temperatura (500-750°C) para fundir la frita sobre los sustratos para el color y propiedades finales.

Tal tinta de chorro de tinta novedosa con tal cambio drástico en la viscosidad de tinta tiene beneficios clave:

- En frasco:

- Alta estabilidad de tinta y sedimentación insignificante de tintas cerámicas altamente cargadas de partículas que contienen frita de vidrio y pigmentos inorgánicos en el frasco, debido a la alta viscosidad de la tinta a temperatura ambiente.

- Durante la impresión:

- Rebaja el voltaje de accionamiento del cabezal de impresión requerido para aplicar a chorro debido a una caída significativa de la viscosidad a la temperatura de aplicación a chorro (33 °C y mayor).

- Sobre sustrato no poroso:

- Después de aplicación a chorro, una vez la gota se descarga sobre el sustrato, la viscosidad de la tinta aumenta rápidamente dando como resultado muchos beneficios.

■ Definición de imagen: La alta viscosidad elimina también la salpicadura de tinta y retarda la difusión de tinta a lo largo de los bordes, especialmente cuando se depositan múltiples gotas. Esto ayuda a retener las definiciones de línea/imagen.

5 ■ Problemas de polvo: Retarda/elimina los defectos causados por la descarga de cualquier contaminación aérea tal como polvo en la pintura húmeda.

10 • Debido a la tinta de alta viscosidad en condiciones ambientales, se retarda la migración entrante del polvo sobre la superficie de tinta húmeda, dando como resultado una "baja captación de suciedad" y por ello reduce significativamente los defectos tales como ojos de pez y cráteres sobre la superficie impresa final.

Los componentes de tinta clave de las tintas para vidrio son:

15

La composición final de la tinta tiene un 30-60 % de sólidos consistentes en fritas de vidrio y pigmentos inorgánicos con un tamaño de partícula volumétrico: $D_{90_vol} \leq 1,5 \mu\text{m}$.

20 **Frita (15-50 % en peso)**

La frita es el componente clave de las tintas de chorro de tinta cerámicas que se diseñan para satisfacer tanto las propiedades químicas como mecánicas del vidrio cocido/templado final. Las composiciones detalladas son variadas dependiendo de la temperatura de transición vítrea de frita requerida, requisitos de templado y sustrato final, resistencia a ácidos y bases. La frita se prepara fusionando una variedad de minerales en un horno y enfriando entonces rápidamente los materiales fundidos. La frita de vidrio usada para la receta de cerámica está compuesta principalmente por SiO_2 , B_2O_3 y Bi_2O_3 o bien ZnO . Se usan varias familias de fritas de vidrio, a saber fritas basadas en bismuto y/o cinc.

30

Los componentes comunes de las composiciones de familias de fritas son:

- 20-49 % en peso de SiO_2 ,
- 35 - 3-20 % en peso de B_2O_3 ,
- 1-9 % en peso de Na_2O ,
- 0,1-5 % en peso de K_2O ,

- 1-7 % en peso de TiO_2 ,
- 0,01-1 % en peso de Al_2O_3 ,

Y el resto de la composición puede ser una combinación de B_2O_3 , Li_2O y ZnO , o B_2O_3 y
5 ZnO , o B_2O_3 y Li_2O , o ZnO y Li_2O .

Ejemplos de composición de frita de vidrio de bismuto/cinc (**Frita F1**)

- 20-49 % en peso de SiO_2 ,
- 10 - 3-20 % en peso de B_2O_3 ,
- 1-9 % en peso de Na_2O ,
- 0,1-5 % en peso de K_2O ,
- 1-7 % en peso de TiO_2 ,
- 0,01-1 % en peso de Al_2O_3 ,
- 15 - 40-55 % en peso de Bi_2O_3 ,
- 0,5-3 % en peso de ZnO ,
- 0,1-4 % en peso de Li_2O ,
- mezcla de otros óxidos tales como CaO , BaO , MgO , P_2O_5 , Fe_2O_3 y SrO en una
cantidad menor de 10 % en peso;

20

Ejemplos de composición de frita de vidrio de bismuto/cinc libre de litio (**Frita F2**)

- 20-49 % en peso de SiO_2 ,
- 3-20 % en peso de B_2O_3 ,
- 25 - 1-9 % en peso de Na_2O ,
- 0,1-5 % en peso de K_2O ,
- 1-7 % en peso de TiO_2 ,
- 0,01-1 % en peso de Al_2O_3 ,
- 50-60 % en peso de Bi_2O_3 ,
- 30 - 7-12 % en peso de ZnO ,
- mezcla de otros óxidos tales como CaO , BaO , MgO , P_2O_5 , Fe_2O_3 y SrO en una
cantidad menor de 10 % en peso;

Ejemplos de composición de frita de bismuto (**Frita F3**)

35

- 20-49 % en peso de SiO_2 ,
- 3-20 % en peso de B_2O_3 ,

- 1-9 % en peso de Na₂O,
- 0,1-5 % en peso de K₂O,
- 1-7 % en peso de TiO₂,
- 0,01-1 % en peso de Al₂O₃,
- 5 - 45-55 % en peso de Bi₂O₃,
- 0,1-4 % en peso de Li₂O,
- mezcla de otros óxidos tales como CaO, BaO, MgO, P₂O₅, Fe₂O₃ y SrO en una cantidad menor de 10 % en peso.

10 Ejemplos de composición de frita de Zn (**Frita F4**)

- 20-49 % en peso de SiO₂,
- 3-20 % en peso de B₂O₃,
- 1-9 % en peso de Na₂O,
- 15 - 0,1-5 % en peso de K₂O,
- 1-7 % en peso de TiO₂,
- 0,01-1 % en peso de Al₂O₃,
- 7-15 % en peso de ZnO,
- 1-5 % en peso de Li₂O.

20

La composición de frita de vidrio está en forma de partículas que tienen una distribución volumétrica del tamaño de partícula D_{V90} de menos de 1,5 µm, medido por difracción láser. Se entiende por "% en peso" el porcentaje en peso del peso total de la composición de frita de vidrio.

25

Pigmentos (1-25 % en peso)

Los pigmentos inorgánicos pueden ser óxidos de metales tales como óxido de cromo, dióxido de titanio (para blanco) u óxidos mixtos y óxido de hierro para diferentes
 30 colores. Los pigmentos son pigmentos inorgánicos termorresistentes que tienen un tamaño medio de 2-3 micrómetros, químicamente inertes y estables a la luz ultravioleta. Tienen una alta durabilidad y potencia de cobertura.

Son ejemplos de pigmentos inorgánicos adecuados verde azulado espinela de cromita de cobalto, azul espinela de aluminato de cobalto, rojo de óxido de hierro, ferrita de
 35 manganeso, amarillo rutilo de níquel, antimonio y titanio, negro espinela de cromita de cobre, ferrita de manganeso, blanco rutilo y anatasa de dióxido de titanio, verde espinela de titanato de cobalto y verde azulado espinela de cromita de cobalto. los

colores vivos brillantes amarillo, naranja y rojo que son capaces de soportar condiciones de templado son pigmentos inorgánicos en la gama del cadmio, tales como amarillo 37 (sulfuro de cadmio), naranja 20, rojo 108 (sulfoseleniuro de cadmio) y amarillo 35 (sulfuro de cinc y cadmio).

5

Portadores:

Disolventes al 30-50 % que contienen una mezcla de disolventes para satisfacer requisitos específicos.

10

- Disolventes de secado lento para prevenir el secado de tinta en la boquilla y prevenir el bloqueo de la boquilla.
- Disolvente de secado rápido para prevenir el traspaso/difusión de tinta después de descargar sobre el sustrato.

15

Tintas no polares

- Uno o más hidrocarburos de cadena lineal tales como queroseno, nafta; alifáticos tales como ciclohexano, éter de petróleo, trementina mineral, aguarrás o una mezcla de los mismos. Los portadores pueden ser una mezcla de alcanos C₁₀-C₂₄ lineales, preferiblemente alcanos C₁₀-C₂₂ lineales, más preferiblemente alcanos C₁₂-C₁₈ lineales.

20

Tintas polares

- Uno o más alcoholes, tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcoholes propílicos, alcoholes butílicos; glicoles, tales como metilglicol (MG), etilglicol, propilglicol, butilglicol (BG); glicoléteres, tales como metoxipropanol (PM), etoxipropanol (EP), diacetonaopropanol (DAA), metoxibutanol, dipropilenglicolmonometiléter (DPM), tripropilenglicolmetiléter (TPM), propilenglicolmonometiléter (PM) di- o tripropilenglicolmonopropiléter (DPnP, TPnP), butildiglicol (BDG); ésteres, tales como acetato de metilo, acetato de etilo (ETAC), acetato de propilo (IPAC), acetato de butilo (BUAC), acetato de metoxipropilo (PMA), etil-3-etoxipropanol (EEP); cetonas, tales como acetona, metiletilcetona (MEK), metilbutilcetona y ciclohexanona.

25

30

35

Tintas acuosas

- Contienen agua y una mezcla de uno o más alcoholes, tales como alcohol metílico,

alcohol etílico, alcoholes propílicos, alcoholes butílicos; glicoles, tales como metilglicol (MG), etilglicol, propilglicol, butilglicol (BG); glicoléteres, tales como metoxipropanol (PM), etoxipropanol (EP), dicetonapropanol (DAA), metoxibutanol, dipropilenglicolmonometiléter (DPM), tripropilenglicolmetiléter (TPM),
 5 propilenglicolmonometiléter (PM), di- o tripropilenglicolmonopropiléter (DPnP, TPnP), butildiglicol, (BDG); ésteres, tales como acetato de metilo, acetato de etilo (ETAC), acetato de propilo (IPAC), acetato de butilo (BUAC), acetato de metoxipropilo (PMA), etil-3-etoxipropanol (EEP) o una mezcla de los mismos.

10 **Termoplásticos**

- Los portadores adecuados pueden ser mezclas de ceras de alcano con un bajo punto de fusión de 40-100 °C, siendo sólidas a temperatura ambiente. Son ejemplos de tales portadores cera de parafina de bajo punto de fusión.

15

Disolvente fotosensible

- Uno o más disolventes pueden ser mezclas de monómeros, dímeros y/u oligómeros de acrilato y fotoiniciadores. Los ejemplos de tales disolventes podrían ser mezclas de
 20 N-vinilcaprolactama ($C_8H_{13}NO$) (1-vinil-2-pirrolidona), acrilato multifuncional, ácido acrílico, monoalquilarilo o alquilarilo, diacrilato de polietilenglicol y fotoiniciadores tales como 2-bencil-2-dimetilamino-4-morfolinobutirofenona.

Aditivos

25

- Aditivos: 0-10 % para satisfacer los requisitos de aplicación a chorro y sustrato específicos.

30

- Agente de control de viscosidad (si se requiere),
- Tensioactivo (reduce la tensión superficial a 20-30 mN/m si se requiere),
- Aglutinantes: Resinas (acrílicas, alquídicas, basadas en amino),
- Agentes antisedimentación/antiestáticos: como Aerosil y Disparlon, aditivos de reología, etc.

35

- Agente dispersante/humectante,
- Agente antiespumante/desaireante,
- Agentes de agarre: hidroxipropilcelulosa, metacrílicos y resinas alquídicas.

Propiedades físicas de la tinta

Requisitos de cabezal de impresión y aplicación a chorro:

- 5 •A pesar del mayor tamaño de partícula y mayor contenido de sólidos, las propiedades de la tinta están estrechamente controladas y optimizadas para satisfacer las condiciones de cabezal de impresión y en vuelo para generar gotas fiables.
- 10 ◦ Viscosidad: 6-20 mPa.s a la temperatura de aplicación a chorro y condiciones de aplicación a chorro
- La alta viscosidad volumétrica de cizallamiento a temperatura ambiente es de entre 8-50 mPa.s
- 15 ◦ Tensión superficial: 20-40 mN/m (dependiente del proceso y el sustrato)
- Tamaño de partícula: $\leq 1,5$ micrómetros (dependiente del sistema)
- alta estabilidad de partícula para una aplicación a chorro fiable.

20 **Requisitos de sustrato:**

- Después de descarga:
- 25 ◦ Las propiedades de tinta se ajustan especialmente para
- prevenir la salpicadura de gotas, traspaso y difusión después de descarga sobre superficies duras tales como vidrio;
- retener la definición de bordes de la imagen impresa durante secado y templado.
- 30 • Secado
- La formulación de tinta se ajusta con resinas/aditivos apropiados para dar un buen agarre después del secado de tinta sobre el sustrato a temperatura ≥ 200 °C, para
- 35 manejo manual.
- Propiedades del templado final:

◦ La composición de la frita (uno de los componentes principales de la tinta de chorro de tinta cerámica) se afina durante la preparación de frita para satisfacer los requisitos de sustrato final después del templado tales como

5

- temperatura de transición vítrea para fundirse y fusionarse con las superficies cerámicas
- resistencia a ácidos
- resistencia a arañazos.

10

◦ El tamaño tipo de pigmento y su interacción de partícula se ajustan durante la formulación para satisfacer

- el color de templado final

15

- la potencia de cobertura y opacidad.

La presente invención se refiere también a un proceso para producir la tinta de chorro de tinta cerámica como un proceso que comprende las siguientes etapas:

- 20 A) preparar una pasta de frita de vidrio (**FP**) por molienda y trituración del polvo de frita en presencia de un agente dispersante y un disolvente, para conseguir una distribución volumétrica de tamaño de partícula de pigmento D_{V90} de menos de 1,5 μm ;
- B) preparar una pasta de pigmento (**PP**) por molienda y trituración de partículas de pigmento inorgánico en presencia de un agente dispersante y un disolvente, para
25 conseguir una distribución volumétrica de tamaño de partícula de pigmento D_{V90} de menos de 1 μm ;
- C) mezclar la pasta de frita de la etapa (A) y la pasta de pigmento de la etapa (B) en un mezclador de alto cizallamiento o mezclador de perlas;
- D) añadir un diluyente constituido por una mezcla de disolventes y aditivos a la tinta
30 concentrada de la etapa (C), para conseguir formulaciones finales específicas en el medio de deposición, que tiene un contenido final de sólidos de 30-60 % en peso del peso total de la mezcla y las propiedades de tinta deseadas; y
- E) filtrar la mezcla de la etapa (D) a través de un filtro de tamaño de poro micrométrico, obteniendo así una tinta de chorro de tinta cerámica que tiene una viscosidad de 6-20
35 mPa.s a la temperatura de aplicación a chorro y condiciones de aplicación a chorro.

Pasta de frita:

Las fritas se suministran en forma de polvo con un tamaño de partícula de menos de 10 micrómetros. La estabilidad y tamaño de partícula de la frita se mantienen mediante múltiples etapas que implican

5

la molienda del polvo de frita molido a chorro (tamaño medio de partícula de 8-12 micrómetros) se lleva a cabo en un mezclador de alto cizallamiento de mezclado de polvo de frita con dispersante específico, resinas (tales como resinas de poliacrilato, polialquídicas y de poliamida) con la elección seleccionada de disolventes (hidrocarburo alifático no polar, familia de glicoléteres polares, agua acuosa, cera de parafina termoplástica o mezcla de uno o muchos disolventes).

10

Esto es seguido entonces por molienda en húmedo en un componente de cámara especial tal como circonia, nitrato de silicio y/o carburo de silicio. la molienda en húmedo puede llevarse a cabo en lotes en operaciones de múltiples pasos hasta obtener el tamaño de partícula deseado.

15

La composición final es una pasta de frita bien dispersada con un tamaño final de partícula < 1,5 µm. Se muestran a continuación ejemplos de pasta de frita molida (FP) con diferentes tipos de disolvente.

20

Componentes	FP1 de bismuto-cinc no polar	FP2 de bismuto-cinc polar	FP3 de cinc no polar	FP4 de cinc polar
Frita F1 basada en bismuto/cinc	60-65 %	60-65 %		
Frita F4 basada en cinc			60-65 %	60-65 %
Hidrocarburos n-alcanos C14-C18	30-40 %		30-40 %	
Dipropilenglicolmonometiléter (DPM)		30-40 %		30-40 %
Resinas de poliamida	2-5 %			
Disperbyk 180				5-10 %
Tego Dispers 656			5-10 %	

Se mezclan inicialmente todos los componentes en un mezclador de alto cizallamiento y se muelen entonces en un molino de cesta o molino húmedo horizontal con cámara

de trituración de circonia durante más de 24 horas. Esto daba como resultado una frita altamente estable sin sedimentación o mínima y se obtiene un tamaño de partícula $\leq 1,5 \mu$.

5 **B: Pasta de pigmento inorgánico**

Los pigmentos de color inorgánicos se proporcionan externamente y se suministran como polvos. Los pigmentos inorgánicos estándares tienen tamaños mayores de 2-3 micrómetros y son inadecuados para aplicaciones de chorro de tinta.

10

Preferiblemente, la pasta de pigmento de la etapa B comprende 45-85 % en peso de pigmento, 2-20 % en peso de agente dispersante y 10-55 % en peso de disolvente.

15

El pigmento se muele y tritura en presencia de un agente dispersante y un disolvente, dando por tanto como resultado una pasta de pigmento que tiene una distribución volumétrica de tamaño de partícula de pigmento Dv_{90} de menos de $1 \mu m$, preferiblemente menos de $1 \mu m$. La combinación del agente dispersante y la etapa de trituración es crucial para obtener una pasta de pigmento altamente estable con sedimentación despreciable/nula durante largo tiempo.

20

La molienda del polvo de pigmento (tamaño medio de partícula de 7-20 micrómetros) se lleva a cabo por premezclado de polvo de pigmento con dispersante específico, resinas, la elección seleccionada de disolvente (hidrocarburo alifático no polar, familia de glicoléteres polares, agua acuosa, cera de parafina termoplástica).

25

Esto es seguido entonces por molienda en húmedo usando molino de cesta o un componente de cámara especial tal como circonia, nitrito de silicio y/o carburo de silicio. La molienda en húmedo puede llevarse a cabo en lotes en operaciones de múltiples pasos hasta obtener el tamaño de partícula deseado.

30

La elección de las etapas de dispersante y trituración es crucial para obtener una pasta de pigmento altamente estable con poca/ninguna sedimentación durante largo tiempo.

35

Preferiblemente, el agente dispersante es un copolímero con grupo ácido (Disperbyk 110, Disperbyk 111), sal de alquilolamonio de copolímero con grupos ácidos (Disperbyk-180), solución de copolímeros de alto peso molecular con grupos afines al

pigmento (Disperbyk 182, Disperbyk 184, Disperbyk 190), copolímero con grupos afines al pigmento (Disperbyk 191, Disperbyk 192, Disperbyk 194, Tego Dispers 7502, Tego Dispers 752W, Tego Dispers 656), copolímero de bloque con grupos afines al pigmento (Disperbyk 2155), solución de sal de alquilolamino de un polímero ácido de mayor peso molecular (Anti-terra-250), copolímero de acrilato estructurado con grupos afines al pigmento (Disperbyk 2010, Disperbyk 2015), polivinilpirrolidona (PVP K-15, PVP K-30, PVP K-60), hiperdispersante polimerico (Solsperse J930, Solsperse J945, Solsperse J955, Solsperse J980, Solsperse J981, Solsperse J944, Solsperse J950, Solsperse J955), poliuretano de alto peso molecular (Efka PU 4009, EFKA PU 4010), sales de ácido carboxílico de alto peso molecular (Efka Fa4564) o una mezcla de los mismos.

Se dan a continuación ejemplos de pasta de pigmento usados en las formulaciones de tinta finales.

15

PP1: Pasta de pigmento negra 1- no polar

- Pigmento inorgánico: Negro espinela= 60 %
- Aglutinante: Resinas de poliamida= 3 %
- Portador: Hidrocarburos n-alcanos C14-C18= 37 %

20

PP2: Pasta de pigmento blanco 1- no polar

- Pigmento inorgánico: Negro espinela= 60 %
- Dispersante: Disperbyk 194 N= 5 %
- Portador: Hidrocarburos n-alcanos C14-C18= 35 %

25

PP3: Pasta de pigmento negra 2- polar

- Pigmento inorgánico: Negro espinela= 65 %
- Dispersante Disperbyk 194N= 7 %
- Portador: DPM= 23 %

30

PP4: Pasta de pigmento negro 3- acuosa

- Pigmento inorgánico: Negro espinela= 55 %
- Dispersante Disperbyk 194N: 10 %
- Aditivos: PVP 30= 3 %
- Portador: Agua= 22 %
- DPM: 10 %

35

PP5: Pasta de pigmento azul 4: Termoplásticos

- Pigmento inorgánico: Azul espinela= 50 %
 - Cera de parafina: 30 %
 - Disolvente hidrocarburo alifático: 20 %
- 5 • Temperatura de molienda: 60°C

Formulaciones de tinta de chorro de tinta

10 La tinta de chorro de tinta cerámica final puede comprender también aditivos, tales como portadores, agentes de reología, tensioactivos, agentes antisedimentación/antiestáticos, agentes de flujo y nivelación, agentes antiespumantes/desairantes y resinas. Los aditivos apropiados pueden mejorar el agarre de superficie después de secar a una temperatura mayor o igual a 150 °C, para manejo manual.

15

Los aditivos pueden estar en una cantidad de hasta 10 % en peso para mejorar los rendimientos de aplicación a chorro y adhesión a sustrato. Con "% en peso" se entiende porcentaje en peso del peso total de la tinta de chorro de tinta cerámica.

20

Los tensioactivos adecuados pueden ser una solución de polidimetilsiloxano modificado con poliéter (comercialmente disponible como BYK-301, BYK-302, BYK 306, BYK 337, BYK 341), polidimetilsiloxano modificado con poliéter (comercialmente disponible como BYK-307), solución de un polidimetilsiloxano modificado con poliéster (comercialmente disponible como BYK-310, BYK-313), solución de polimetilalquilsiloxano modificado con poliéster (comercialmente disponible como BYK-315), dimetilpolisiloxano modificado con poliéter (comercialmente disponible como BYK378) o una mezcla de los mismos.

25

30

Los agentes de flujo y nivelación adecuados pueden ser una solución polimérica sin silicona de polímero acrílico modificado con poliéster, dimetilpolisiloxanos especiales (comercialmente disponibles como Tego Flow ATF 2), copolímero de polietersiloxano (comercialmente disponible como Tego Glide 100, Tego Wet 240) o una mezcla de los mismos.

35

Los agentes desaireantes/antiespumantes adecuados pueden ser libres de silicona (comercialmente disponibles como BYK 051, BYK 052, BYK 053, BYK 054, BYK 055, BYK 057, BYK 1752, BYK-A 535), emulsión de sólidos hidrófobos, emulsionantes y

polisiloxanos destructores de espuma (comercialmente disponibles como BYK-610), antiespumante de silicona fluoromodificado (comercialmente disponible como Dynoadd F-470), aniónico sin silicona (comercialmente disponible como Dynoadd F-603), polisiloxano organomodificado (comercialmente disponible como Tego Airex 900),
5 polímeros orgánicos desaireantes con punta de silicona (comercialmente disponibles como Tego Airex 990, Tego Airex 991), desaireante sin silicona (comercialmente disponible como Tego Airex 920), solución de poliacrilato (comercialmente disponible como Tego Flow ZFS 460), o una mezcla de los mismos.

10 Los agentes de reología y antisedimentación adecuados pueden ser solución de urea modificada (comercialmente disponible como BYK 410, BYK 420), solución de poliuretano modificado con urea (comercialmente disponible como BYK-425), solución de poliuretano con una estructura altamente ramificada (comercialmente disponible como BYK-428), solución de poliamida polar modificada con urea de alto peso
15 molecular (comercialmente disponible como BYK-430, BYK-431) amida hibridada (comercialmente disponible como Disparlon AQH 800), espesante basado en poliuretano no iónico (comercialmente disponible como Tego ViscoPlus 3000, Tego ViscoPlus 3030, Tego ViscoPlus 3060), sílice de pirólisis (calidades Aerosil) o una mezcla de los mismos.

20

Las resinas adecuadas pueden ser hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroximetilcelulosa, nitrocelulosa, poliacrílicas (incluyendo acrílicas termoplásticas, termoendurecibles, diluibles en agua y en dispersión no acuosa), de poliéster, amino, poliuretano, poliisocianatos, polialquídica, poliamida, polialdehído, hidrocarburo
25 alifático o una mezcla de las mismas. Los ejemplos de tales resinas podrían ser calidades Klucel, la serie Degalan, Neocryls 73, Nebores BS 35-60, Paraloid B67, Paraloid B82, Eurola AL1905Q, Rapsolato 7470, Laropal A81, Nytex 846, Wingtack 86, Wingtack 95.

30 **EXPLICACIÓN DE LAS FIGURAS**

Como complemento de la presente descripción, y con el fin de ayudar a hacer más fácilmente comprensibles las características de la invención, de acuerdo con una
realización ejemplar práctica preferida de la misma, dicha descripción se acompaña
35 por un conjunto de dibujos que constituyen una parte integral de la misma, que a modo de ilustración y no de limitación representa lo siguiente.

La Figura 1a muestra el perfil de cizallamiento estacionario a 25 y 33°C para tinta estándar.

La Figura 1b muestra el perfil de cizallamiento estacionario a 25 y 33°C para tinta híbrida A.

5 La Figura 2: muestra el efecto de la contaminación de polvo sobre las muestras impresas húmedas con (a) tintas azules estándares y (b) tinta azul híbrida A.

La Figura 3: muestra el efecto de la contaminación de polvo sobre las muestras impresas húmedas con (a) tintas amarillas estándares y (b) con tinta amarilla híbrida.

10 **REALIZACIÓN PREFERIDA DE LA INVENCION**

Tintas termoplásticas híbridas

Es bastante preferible tener una tinta de alta viscosidad una vez la tinta se descarga
15 sobre el sustrato de vidrio. Esto tiene muchas ventajas:

- La tinta de alta viscosidad retarda la migración del polvo contaminado que se descarga sobre la parte superior penetrando en la pintura y causando ojos de pez y cráteres.
- 20 • La alta viscosidad elimina también la salpicadura de tinta y retarda la difusión de tinta a lo largo de los bordes, especialmente cuando se depositan múltiples gotas. Esto ayuda a retener las definiciones de línea/imagen.

Sin embargo, la mayoría de los cabezales de impresión tienen limitación de viscosidad
25 en términos de capacidad de aplicación a chorro. Para satisfacer los requisitos de viscosidad, a menudo estas tintas de chorro de tinta cerámicas se aplican a chorro a 30-50 °C, a una viscosidad a la temperatura de aplicación a chorro de 8-20 mPa.s. Tras descargarse sobre el sustrato, la temperatura de la tinta puede alcanzar rápidamente la temperatura de sustrato de 20-25 °C, lo que a menudo conduciría a un
30 aumento de la viscosidad de tal tinta a aproximadamente 16-40 mPa.s.

En la formulación novedosa, las tintas termoplásticas híbridas, se introduce una pequeña cantidad de solución concentrada de material termoplástico de bajo punto de fusión en la formulación en la etapa de deposición, después de preparar la frita
35 concentrada y la pasta de pigmento. El portador principal en la frita y la pasta de pigmento y por ello la tinta final podría estar constituido por cualquier tipo de disolvente (no polar, polar o acuoso).

Los materiales termoplásticos adecuados pueden ser mezclas de ceras de parafina de alcanos con un bajo punto de fusión de 35-60 °C, que son sólidas a temperatura ambiente.

5

La clave del beneficio de tener una pequeña cantidad de parafina en las tintas es alterar significativamente el comportamiento de viscosidad frente a temperatura. Con la elección correcta de la parafina, a la temperatura de aplicación de chorro (en este caso 33°C), la presencia de tal componente tiene una influencia baja o despreciable sobre la viscosidad y es similar a las tintas estándares (alrededor de 12-13 mPa.s) dentro de la especificación de los requisitos de cabezal de impresión. Sin embargo, cuando la temperatura cae a 25°C, la viscosidad aumentaba por un factor significativo debido a la transición de fase de la cera. En el ejemplo ilustrado a continuación, las tintas híbridas con cera, la viscosidad es casi 10 veces o más hasta alrededor de 140 mPa.s cuando la temperatura cae a 25 °C. En el caso de la tinta estándar sin cera de parafina, la viscosidad solo aumentaba de 12 a 14 mPa.s. Se muestran cambios detallados de la viscosidad de tinta a 25 y 33 °C en

10

15

20

el ejemplo de las comparaciones por receta del cambio de reología de tintas estándares e híbridas que se ilustra en la tabla siguiente.

	Tintas estándares	Tinta termoplástica híbrida A	Tinta termoplástica híbrida B
Formulaciones	% en peso	% en peso	% en peso
ETAPA 1. Etapa de mezclado A			
Pasta de frita de bismuto- FP1 - no polar (60 % en peso de pasta de frita molida concentrada en hidrocarburos n-alcanos C14-C18)	58 %	58 %	58 %
Pasta de pigmento inorgánico negro 1 (60 % en peso de pasta de pigmento molida concentrada en hidrocarburos n-alcanos C14-C18)	18 %	18 %	18 %
Resina de hidrocarburo	2 %	2 %	2 %
Resina acrílica	10 %	10 %	8 %
Tensioactivo (BYK 307)	0,20 %	0,20 %	0,20 %
Aditivo de reología (BYK 431)	0,80 %	0,80 %	0,80 %
ETAPA 2. Disolver cera de parafina en disolventes y mezclar con la etapa 1			
Cera de parafina	-	5 %	8 %
Hidrocarburos n-alcanos C14-C18	8,6 %	4,5 %	4 %
Hidrocarburos n-alcanos C11-C14	2,9 %	1,5 %	1 %
% en peso totales	100 %	100 %	100 %
Cambio de viscosidad a un cambio de temperatura de 35 a 25 °C			
Viscosidad a 33 °C (condiciones de aplicación a chorro) a una tasa de cizallamiento de 100 (mPa.s)	12	11,7	13,5
Viscosidad a 25 °C (en condiciones de sustrato) a una tasa de cizallamiento de 100 (mPa.s)	14	130	190
% de aumento de viscosidad para una caída de 8 °C de temperatura	16,7 %	977 %	1307 %

Las Figuras 1(a) y 1(b) demuestran claramente que, a la temperatura de aplicación a chorro, tanto la tinta estándar como la híbrida A tenían un perfil de viscosidad similar de alrededor de 12 mPa.s. Sin embargo, la tinta híbrida A mostraba un aumento significativo de la viscosidad cuando la temperatura caía a 25°C en comparación con el modesto aumento para la tinta estándar (sin cera termoplástica).

La formulación de tales tintas híbridas con tal variación de viscosidad drástica ofrece ventajas significativas:

10 (i) A las temperaturas de aplicación a chorro, la viscosidad de las tintas en el canal está dentro de la especificación del cabezal de impresión, requiriendo por tanto menos voltaje de accionamiento para expulsar la tinta.

(ii) Después de descargarse sobre superficies de cerámica duras, tales como vidrio, se eliminan efectos indeseados tales como salpicadura de gotas, transferencia y difusión de las tintas. Además, se minimizan los defectos causados por la descarga de polvo sobre las tintas húmedas. Debido a la alta viscosidad de la tinta y la presencia de cera sobre la capa superior, el polvo flota sobre la superficie del sustrato, en lugar de penetrar en el vidrio, y se eliminan por tanto defectos tales como ojos de pez y cráteres sobre el vidrio templado final.

20 (iii) Debido a la rápida ganancia de viscosidad una vez se aplica a chorro la tinta sobre el sustrato a temperatura ambiente, se protege la estructura de los puntos para una reproducción precisa del color y por ello se retiene la definición de bordes de la imagen impresa durante el secado y templado.

25 Los ensayos de aplicación a chorro de tales tintas mostraron una aplicación a chorro muy fiable y la eliminación de defectos visibles sobre las muestras impresas como resultado de contaminaciones de polvo. Las fotografías ilustran un escenario mediante el cual, para las tintas híbridas termoplásticas, se ve el polvo flotando sobre la parte superior de las tintas, mientras que en el caso de la tinta estándar, el polvo entra en la pintura y se pega al vidrio. El secado y templado muestran claramente un cráter visible y defectos de imagen en el caso de tintas estándares y no se ve ninguno de tales defectos sobre las tintas híbridas. Se muestra el ejemplo de fotografías en las Figuras 2(a) y 2(b) y 3(a) y 3(b) para tintas azules y amarillas cerámicas.

35 En la Figura 2(a), puede observarse el efecto de la contaminación de polvo sobre muestras impresas húmedas con tintas azules estándares, cuyos efectos son que el polvo del entorno conduce a un número considerable de defectos tales como cráteres

como se destacan, mientras que en la Figura 2(b), de tinta azul híbrida A con una influencia baja o despreciable del polvo sobre la imagen final, no hay cráteres apreciables visibles.

5 La Figura 1 muestra el efecto de la contaminación de polvo sobre muestras impresas húmedas con (a) tintas amarillas estándares, en las que el polvo del entorno conduce a un número considerable de defectos tales como cráteres como se destacan, y (b) con tinta amarilla híbrida, con una influencia baja o despreciable del polvo sobre la imagen final, no hay cráteres apreciables visibles.

10

Tintas fotosensibles híbridas

En esta formulación novedosa, la viscosidad de la tinta aumenta drásticamente después de descargarse sobre el sustrato (directamente después de aplicación a
15 chorro) al introducir una pequeña cantidad de disolventes fotosensibles tales como acrilatos multifuncionales sensibles a UV (p.ej., Sartomer 506, Sartomer 399, Ebercryn 965), disolventes sensibles a LED o resinas sensibles a infrarrojos en las tintas en la deposición durante la etapa D después de preparar la frita concentrada y pasta de pigmento. El portador en la frita y la pasta de pigmento y por ello la tinta final podría
20 estar constituido por cualquiera tipo de disolvente (no polar, polar o acuoso).

Una vez la tinta se descarga sobre el sustrato, se inicia un curado parcial de estos disolventes en presencia de su fuente de luz, aumentando significativamente por tanto la viscosidad de tinta mientras que se retiene en forma de líquido.

25

La clave del beneficio de aumentar la viscosidad de tinta sobre el sustrato es la misma que se describe anteriormente para tinta termoplástica híbrida, principalmente retener la definición de imagen, eliminar la salpicadura y difusión de gota y mitigar los defectos causados por el polvo que se descarga sobre la tinta de recubrimiento.

30

Se ilustra el ejemplo de la receta en la reología de las tintas estándares y fotosensibles híbridas en la tabla siguiente.

	Tintas estándares	Tinta fotosensible híbrida C	Tinta fotosensible híbrida D
Formulaciones	% en peso	% en peso	% en peso
ETAPA 1. Etapa de mezclado A			
Pasta de frita de bismuto- FP1 - no polar (60 % en peso de pasta de frita molida concentrada en hidrocarburos n-alcanos C14-C18)	60 %	60 %	60 %
Pasta de pigmento inorgánico negro 1 PP2 (60 % en peso de pasta de pigmento molida concentrada en hidrocarburos n-alcanos C14-C18)	16 %	16 %	16 %
Resina de hidrocarburo	2 %	2 %	2 %
Resina acrílica	10 %	10 %	8 %
Tensioactivo (BYK 307)	0,20 %	0,20 %	0,20 %
Aditivo de reología (BYK 431)	0,80%		
ETAPA 2. Mezclar material fotosensible y diluyentes y mezclar con la etapa 1			
Acrilato multifuncional	-	5 %	10 %
Fotoiniciador		0,2 %	0,4 %
Hidrocarburos n-alcanos C14-C18	8,6 %	13,6 %	9,4 %
Hidrocarburos n-alcanos C11-C14	2,9 %	5 %	4 %
% en peso totales	100 %	100 %	100 %

REIVINDICACIONES

1. Tintas de inyección cerámicas digitales para vidrio que comprenden:

- 5 - composición de frita de vidrio, 25-60 % en peso, que está en forma de partículas que tienen una distribución volumétrica del tamaño de partícula Dv_{90} de menos de 1,5 μm , medido por difracción láser;
- pigmentos inorgánicos, 1-25 % en peso, que comprenden óxidos de metales y son pigmentos inorgánicos termorresistentes que tienen un tamaño medio de 2-3
- 10 micrómetros, químicamente inertes y estables a la luz ultravioleta;
- portadores, 30-40 % en peso, que comprenden principalmente disolventes polares, no polares o acuosos;
- aditivos, 0-10 % en peso;
- 15 caracterizadas porque los disolventes son también mezclas de menos de 10 % en peso de ceras de alcano con un bajo punto de fusión de 40-100 °C, siendo sólidas a temperatura ambiente.

2. Tintas de inyección cerámicas digitales para vidrio según la reivindicación

20 1, caracterizadas porque:

- la composición de frita de vidrio tiene en % en peso del peso total de la composición de frita de vidrio:

- 25 ◦ 20-49 % en peso de SiO_2 ,
- 3-20 % en peso de B_2O_3 ,
- 1-9 % en peso de Na_2O ,
- 01-5 % en peso de K_2O ,
- 1-7 % en peso de TiO_2 ,
- 30 ◦ % en peso de Al_2O_3 ,

y el resto de la composición hasta 100 % en peso es una combinación de Li_2O y ZnO , o ZnO o B_2O_3 y Li_2O , o ZnO y Li_2O ,

- 35 - los óxidos metálicos de los pigmentos inorgánicos, 1-25 % en peso, son tales como óxido de cromo, dióxido de titanio, para blanco, u óxidos mixtos, óxido de hierro para diferentes colores, son pigmentos inorgánicos termorresistentes que tienen un tamaño

medio de 2-3 micrómetros, químicamente inertes y estables a la luz ultravioleta;

- los portadores, 30-40 % en peso, son adicionalmente de uno de los siguientes tipos:

- 5 ◦ tintas no polares
- tintas polares
- tinta acuosa

- los aditivos, 0-10 % en peso, son uno o una combinación de:

10

portadores, agentes de reología, tensioactivos, agentes antisedimentación/antiestáticos, agentes de flujo y nivelación, agentes antiespumantes/desaireantes y resinas; los aditivos pueden estar en una cantidad de hasta 10 % en peso.

- 15 3. Tintas de inyección cerámicas digitales para vidrio según la reivindicación 3, en las que la composición de frita de vidrio es una de las siguientes:

- composición de frita de vidrio de bismuto/cinc, **frita F1**

20

- 20-49 % en peso de SiO_2 ,
- 3-20 % en peso de B_2O_3 ,
- 1-9 % en peso de Na_2O ,
- 0,1-5 % en peso de K_2O ,
- 1-7 % en peso de TiO_2 ,

25

- 0,01-1 % en peso de Al_2O_3 ,
 - 40-55 % en peso de Bi_2O_3 ,
 - 0,5-3 % en peso de ZnO ,
 - 0,1-4 % en peso de Li_2O ,
 - mezcla de otros óxidos tales como CaO , BaO , MgO , P_2O_5 , Fe_2O_3 y SrO en una
- 30 cantidad menor de 10 % en peso;

- composición de frita de bismuto/cinc sin litio, **frita F2**

35

- 20-49 % en peso de SiO_2 ,
- 3-20 % en peso de B_2O_3 ,
- 1-9 % en peso de Na_2O ,
- 0,1-5 % en peso de K_2O ,

- 1-7 % en peso de TiO_2 ,
 - 0,01-1 % en peso de Al_2O_3 ,
 - 50-60 % en peso de Bi_2O_3 ,
 - 7-12 % en peso de ZnO ,
- 5 - mezcla de otros óxidos tales como CaO , BaO , MgO , P_2O_5 , Fe_2O_3 y SrO en una cantidad menor de 10 % en peso;

- composición de frita de bismuto, **frita F3**

- 10 - 20-49 % en peso de SiO_2 ,
- 3-20 % en peso de B_2O_3 ,
 - 1-9 % en peso de Na_2O ,
 - 0,1-5 % en peso de K_2O ,
 - 1-7 % en peso de TiO_2 ,
- 15 - 0,01-1 % en peso de Al_2O_3 ,
- 45-55 % en peso de Bi_2O_3 ,
 - 0,1-4 % en peso de Li_2O ,
 - mezcla de otros óxidos tales como CaO , BaO , MgO , P_2O_5 , Fe_2O_3 y SrO en una cantidad menor de 10 % en peso.

20

- composición de frita de Zn, **frita F4**

- 20-49 % en peso de SiO_2 ,
 - 3-20 % en peso de B_2O_3 ,
- 25 - 1-9 % en peso de Na_2O ,
- 0,1-5 % en peso de K_2O ,
 - 1-7 % en peso de TiO_2 ,
 - 0,01-1 % en peso de Al_2O_3 ,
 - 7-15 % en peso de ZnO ,
- 30 - 1-5 % en peso de Li_2O .

4. Tintas de inyección cerámicas digitales para vidrio según la reivindicación 2 ó 3, caracterizadas porque los pigmentos inorgánicos son verde azulado espinela de cromita de cobalto, azul espinela de aluminato de cobalto, rojo de óxido de hierro, ferrita de manganeso, amarillo rutilo de níquel, antimonio y titanio, negro espinela de cromita de cobre, ferrita de manganeso, blanco rutilo y anatasa de dióxido de titanio, verde espinela de titanato de cobalto y verde azulado espinela de cromita de cobalto;

los colores vivos brillantes amarillo, naranja y rojo que son capaces de soportar condiciones de templado son pigmentos inorgánicos en la gama del cadmio, tales como amarillo 37 (sulfuro de cadmio), naranja 20, rojo 108 (sulfoseleniuro de cadmio) y amarillo 35 (sulfuro de cinc y cadmio).

5

5. Tintas de inyección de cerámica digitales para vidrio según cualquier reivindicación anterior de 2 a 4, caracterizadas porque los portadores son una mezcla de alcanos C_{10} - C_{24} lineales, preferiblemente alcanos C_{10} - C_{22} lineales, más preferiblemente alcanos C_{12} - C_{18} lineales.

10

6. Tintas de inyección cerámicas digitales para vidrio según cualquier reivindicación anterior de 2 a 5, caracterizadas porque los portadores son uno o más alcoholes tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcoholes propílicos, alcoholes butílicos; glicoles, tales como metilglicol (MG), etilglicol, propilglicol, butilglicol (BG); glicoléteres, tales como metoxipropanol (PM), etoxipropanol (EP), diacetonaopropanol (DAA), metoxibutanol, dipropilenglicolmonometiléter (DPM), tripropilenglicolmetiléter (TPM), propilenglicolmonometiléter (PM), di- o tripropilenglicolmonopropiléter (DPnP, TPnP), butildiglicol (BDG); ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo (ETAC), acetato de propilo (IPAC), acetato de butilo (BUAC), acetato de metoxipropilo (PMA), etil-3-etoxipropanol (EEP); cetonas, tales como acetona, metiletilcetona (MEK), metilbutilcetona y ciclohexanona.

15

20

25

30

7. Tintas de inyección cerámicas digitales para vidrio según cualquier reivindicación anterior de 2 a 6, caracterizadas porque los portadores son agua y una mezcla de uno o más alcoholes tales como alcohol metílico, alcohol etílico, alcoholes propílicos, alcoholes butílicos; glicoles, tales como metilglicol (MG), etilglicol, propilglicol, butilglicol (BG); glicoléteres, tales como metoxipropanol (PM), etoxipropanol (EP), diacetonaopropanol (DAA), metoxibutanol, dipropilenglicolmonometiléter (DPM), tripropilenglicolmetiléter (TPM), propilenglicolmonometiléter (PM), di- o tripropilenglicolmonopropiléter (DPnP, TPnP), butildiglicol (BDG); ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo (ETAC), acetato de propilo (IPAC), acetato de butilo (BUAC), acetato de metoxipropilo (PMA), etil-3-etoxipropanol (EEP) o una mezcla de los mismos.

35

8. Procedimiento para fabricar las tintas cerámicas digitales para vidrio según cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- A) preparar una pasta de frita de vidrio (**FP**) por molienda y trituración del polvo de frita en presencia de un agente dispersante y un disolvente, para conseguir una distribución volumétrica de tamaño de partícula de pigmento D_{V90} de menos de $1,5 \mu\text{m}$;
- 5 B) preparar una pasta de pigmento (**PP**) por molienda y trituración de partículas de pigmento inorgánico en presencia de un agente dispersante y un disolvente, para conseguir una distribución de tamaño de partícula volumétrica de pigmento D_{V90} de menos de $1 \mu\text{m}$;
- C) mezclar la pasta de frita de la etapa (A) y la pasta de pigmento de la etapa (B) en
10 un mezclador de alto cizallamiento o mezclador de perlas;
- D) añadir un diluyente constituido por una mezcla de disolventes y aditivos a la tinta concentrada de la etapa (C), para conseguir formulaciones finales específicas en el medio de deposición, que tiene un contenido final de sólidos de 30-60 % en peso del peso total de la mezcla y las propiedades de tinta deseadas; y
- 15 E) filtrar la mezcla de la etapa (D) a través de un filtro de tamaño de poro micrométrico, obteniendo así una tinta de chorro de tinta cerámica que tiene una viscosidad de 6-20 mPa.s a la temperatura de aplicación a chorro y condiciones de aplicación a chorro.

9. Procedimiento para la fabricación de tintas cerámicas digitales según la
20 reivindicación 7, caracterizado porque la molienda para la preparación de la pasta de frita se lleva a cabo mediante un mezclador de mezclado por cizallamiento de polvo de frita con dispersante, resinas, tales como resinas de poliacrilato, polialquídicas y de poliamida, una selección de disolventes, de entre hidrocarburo alifático no polar, familia de glicoléteres polares, agua acuosa, termoplásticos, cera de parafina o una
25 mezcla de uno o muchos disolventes; seguido de molienda en húmedo en un componente de cámara tal como circonia, nitrito de silicio y/o carburo de silicio, y la composición final es pasta de frita dispersada con un tamaño de partícula final < $1,5 \mu\text{m}$.

30 10 Procedimiento para la fabricación de tintas cerámicas digitales según la reivindicación 9, caracterizado porque la pasta de frita molida húmeda es una de la siguiente tabla:

Componentes	FP1 de bismuto-cinc no	FP2 de bismuto-cinc	FP3 de cinc no polar	FP4 de cinc polar
--------------------	-------------------------------	----------------------------	-----------------------------	--------------------------

	polar	polar		
Frita F1 basada en bismuto/cinc	60-65 %	60-65 %		
Frita F4 basada en cinc			60-65 %	60-65 %
Hidrocarburos n-alcanos C14-C18	30-40 %		30-40 %	
Dipropilenglicolmonometiléter (DPM)		30-40 %		30-40 %
Resinas de poliamida	2-5 %			
Disperbyk 180				5-10 %
Tego Dispers 656			5-10 %	

11. Procedimiento para la fabricación de las tintas cerámicas digitales según la reivindicación 8, caracterizado porque la pasta de pigmento inorgánico comprende 45-85 % en peso de pigmento, 2-20 % en peso de agente dispersante y 10-55 % en peso de disolvente, en el que el pigmento se muele y tritura en presencia de un agente dispersante y un disolvente, en el que la molienda del polvo de pigmento (tamaño medio de partícula de 7-20 micrómetros) se lleva a cabo por premezclado del polvo de pigmento con dispersante específico, resinas y la elección seleccionada de disolventes (hidrocarburo alifático no polar, familia de glicoléteres polares, agua acuosa, termoplástico y cera de parafina), esto es seguido entonces por molienda en húmedo usando molino de cesta o componentes de cámara tales como circonia, nitrito de silicio y/o carburo de silicio; la molienda en húmedo puede llevarse a cabo en lotes en operaciones de múltiples pasos hasta obtener el tamaño de partícula deseado.
12. Procedimiento para la fabricación de las tintas cerámicas digitales según la reivindicación 11, caracterizado porque el agente dispersante es un copolímero con grupo ácido, Disperbyk 110, Disperbyk 111; sal de alquilamonio de copolímero con grupos ácidos, Disperbyk-180; solución de copolímeros de bloque de alto peso molecular con grupos afines al pigmento, Disperbyk 182, Disperbyk 184, Disperbyk 190; copolímero con grupos afines al pigmento, Disperbyk 191, Disperbyk 192, Disperbyk 194, Bykjet 9142Tego Dispers 7502, Tego Dispers 752W; copolímero de bloque con grupos afines al pigmento, Disperbyk 2155; solución de sal de alquilamonio de un polímero ácido de mayor peso molecular, Anti-terra-250; copolímero de acrilato estructurado con grupos afines al pigmento, Disperbyk 2010, Disperbyk 2015; polivinilpirrolidona, PVP K-15, PVP K-30, PVP K-60; hiperdispersante

polimérico, Solsperse J930, Solsperse J945, Solsperse J955, Solsperse J980, Solsperse J981, Solsperse J944, Solsperse J950, Solsperse J955; poliuretano de alto peso molecular, Efka PU 4009, EFKA PU 4010; sales de ácido carboxílico de alto peso molecular, Efka Fa4564 o una mezcla de los mismos.

5

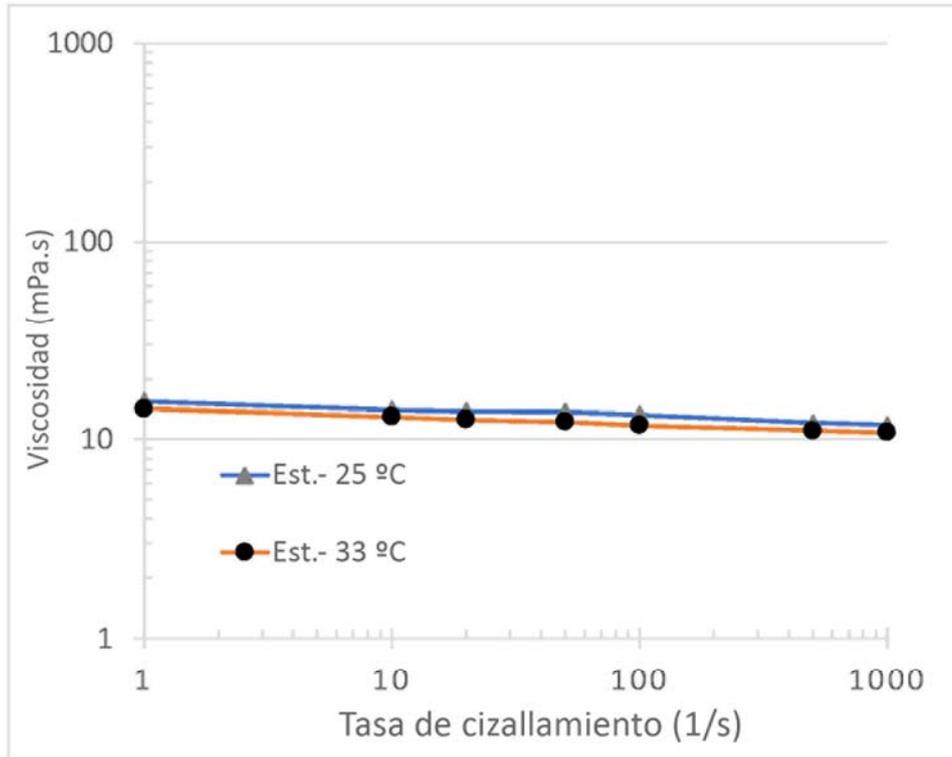


Figura 1(a)

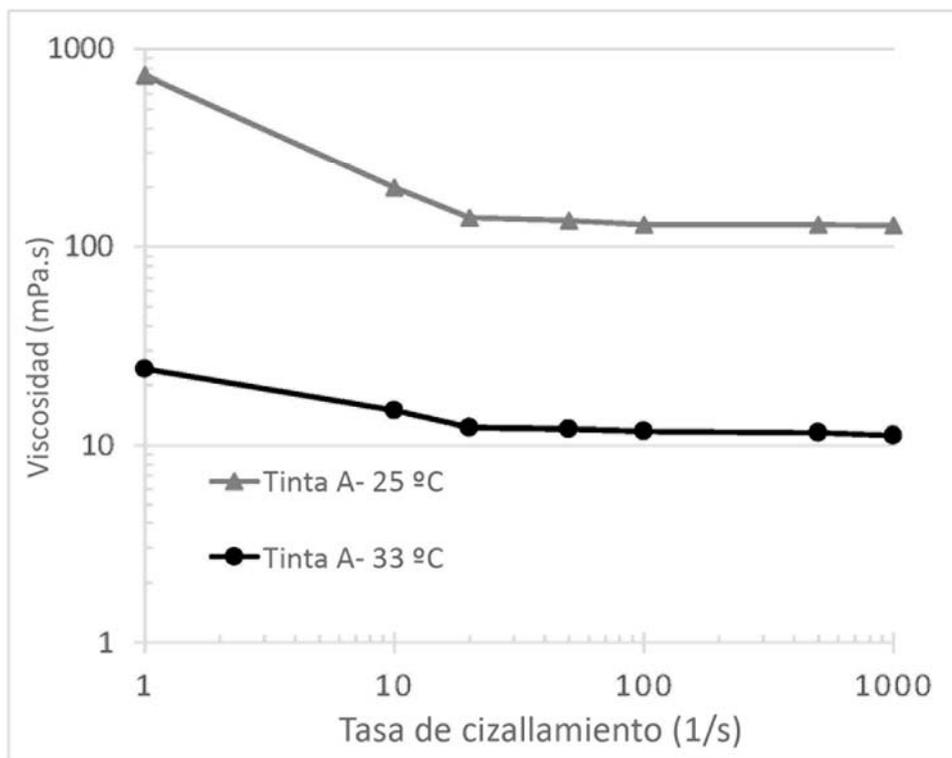


Figura 1(b)

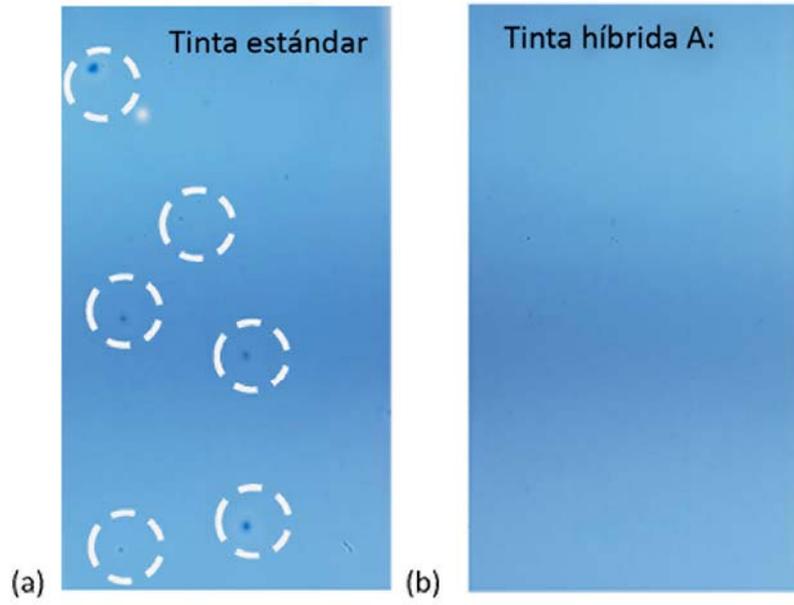


Figura 2(a)

Figura 2(b)

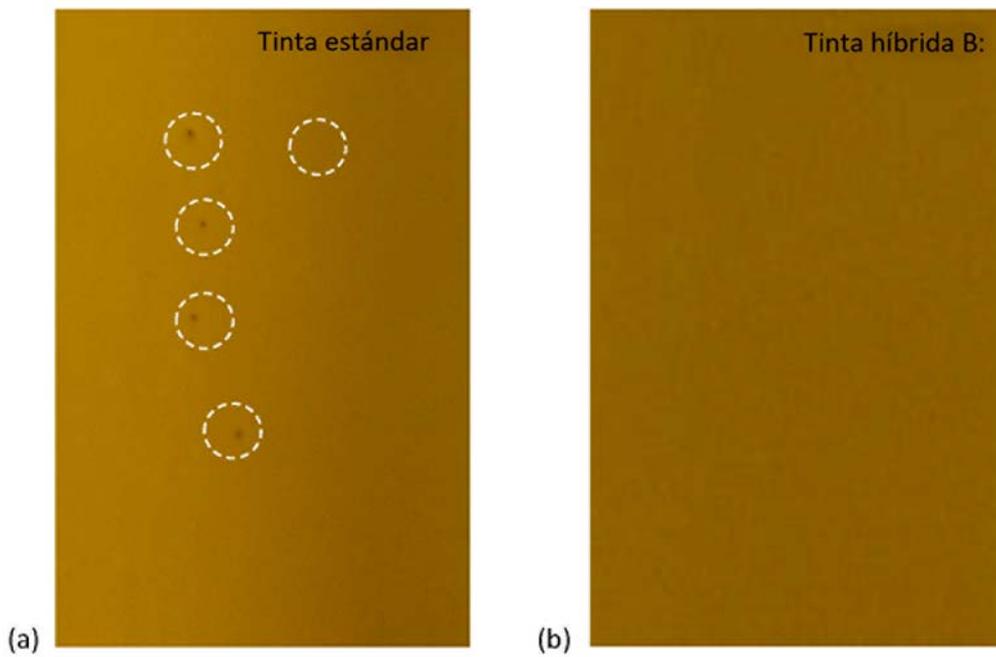


Figura 3(a)

Figura 3(b)