

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



①Número de publicación: 2 751 849

21) Número de solicitud: 202090006

(51) Int. Cl.:

C09D 11/38 (2014.01) C09D 11/322 (2014.01) B41M 5/00 (2006.01) B41J 2/01 (2006.01) C04B 41/85 (2006.01)

(12)

## PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN

B2

(22) Fecha de presentación:

07.08.2018

(30) Prioridad:

31.08.2017 JP 20170167654

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

01.04.2020

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

16.04.2020

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

16.07.2020

Fecha de concesión:

26.02.2021

(45) Fecha de publicación de la concesión:

05.03.2021

(73) Titular/es:

NORITAKE CO., LIMITED (100.0%) 3-1-36 Noritakeshinmachi, Nishi-ku 451-8501 Nagoya-shi Aichi JP

(72) Inventor/es:

HAYASHI, Hiromichi y KUMAZAWA, Tomoshi

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

(54) Título: TINTA DE INYECCIÓN DE TINTA PARA SUSTRATO CERÁMICO

(57) Resumen:

Tinta de invección de tinta para sustrato cerámico. La presente invención proporciona una tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico, permitiendo la tinta de inyección de tinta evitar que una capa impresa se despegue después de la cocción y permitiendo que la imagen deseada se fije mejor en un sustrato de cerámica. En la tinta de inyección descrita aquí, la proporción de un monómero monofuncional en un componente de monómero es al menos de 90% en masa, la relación de volumen de un sólido inorgánico con respecto al volumen total de la tinta de inyección de tinta es del 10% en volumen al 20% en volumen, y la relación del contenido de un compuesto de N-vinilo con el del componente de monómero (compuesto de Nvinilo/componente de monómero) en la tinta de inyección de tinta es de 0,05 a 0,8 en términos de masa.

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).

## **DESCRIPCIÓN**

# TINTA DE INYECCIÓN DE TINTA PARA SUSTRATO CERÁMICO

## 5 Campo técnico

10

15

20

25

30

35

La presente invención se refiere a una tinta de inyección de tinta utilizada para un sustrato cerámico que se ha de cocer. Asimismo, la presente solicitud internacional reivindica prioridad en función de la solicitud de patente japonesa n.º 2017-167654, que se presentó el 31 de agosto de 2017, y todos los detalles de esa solicitud se incorporan por referencia en la presente descripción.

#### Antecedentes de la técnica

La impresión por inyección de tinta se ha utilizado en el pasado como un método de impresión para dibujar una imagen deseada, tal como un patrón o letra, sobre un objetivo de impresión. Este tipo de impresión por inyección de tinta puede dibujar imágenes de alta precisión utilizando aparatos simples y económicos y, por lo tanto, se utiliza en una variedad de campos. En los últimos años, el uso de dicha impresión por inyección de tinta se ha considerado para dibujar imágenes en materiales de base inorgánica tales como porcelana y baldosas cerámicas. Específicamente, la escritura a mano, la impresión de placas y similares se usaban en el pasado para dibujar patrones, letras y similares en tales materiales a base de cerámica. Sin embargo, se ha centrado la atención en la impresión por inyección de tinta porque no se requieren técnicas artesanales especializadas como la escritura a mano y, a diferencia de la impresión de placas, es posible la impresión rápida bajo demanda.

Sin embargo, es difícil transferir simplemente las técnicas de impresión por inyección de tinta utilizadas en otros campos que tienen diferentes objetivos de impresión, tales como papel y tejidos, a campos relacionados con materiales de base inorgánica, tales como porcelana y baldosas cerámicas, y hay mucho margen para mejorar la impresión por inyección de tinta en campos relacionados con materiales de base inorgánica. Por ejemplo, en el campo de los materiales de base inorgánica, un material de base inorgánica sobre el que se ha dibujado una imagen a veces se somete a un tratamiento de cocción a una temperatura de 500°C o superior (por ejemplo, 500°C a 1200°C). En tal ocasión, si se utiliza una tinta para inyección de tinta utilizada para papel, tejidos, y similares (en lo sucesivo se denomina simplemente "tinta" en algunos casos), existe la

## ES 2 751 849 B2

preocupación de que los pigmentos se decoloren (o descoloren) durante la cocción. Por lo tanto, se han propuesto tintas que contienen pigmentos resistentes al calor para su uso en el campo de los materiales de base inorgánica. La literatura de patentes 1 a 4 se proporciona como ejemplos de documentos que divulgan este tipo de técnica anterior.

5

20

25

#### Lista de citaciones

### Literatura de patente

Literatura de patente 1: Traducción al japonés de la solicitud PCT n.º 2011-515250 Literatura de patente 2: Publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2015-9387 Literatura de patente 3: Traducción al japonés de la solicitud PCT n.º 2010-519154 Literatura de patente 4: Documento WO 2007/020779

#### 15 Sumario de la invención

### Problema técnico

La literatura de patente 1 describe la impresión por inyección de tinta de una composición, que contiene un monómero curable por UV y un pigmento inorgánico, en un sustrato, curando la composición, y luego cociendo la composición impresa en una etapa para decorar un sustrato de vidrio o cerámica. Este documento indica que al constituirse de esta forma, la composición se adhiere bien al sustrato de vidrio o cerámica y el sustrato se puede decorar. Sin embargo, si la impresión se lleva a cabo utilizando una tinta que contiene sólidos inorgánicos y un monómero curable por UV, una capa impresa se despega durante la etapa inicial de cocción y la decoración como tal puede ser difícil, de acuerdo con los descubrimientos de los inventores de la presente invención.

30 Con estas circunstancias en mente, el objeto principal de la presente invención es proporcionar una tinta de inyección de tinta utilizada para un sustrato cerámico que se ha de cocer, en el que se evita el despegue de una capa impresa (una parte decorativa) después de la cocción y una imagen deseada se puede fijar mejor en el sustrato cerámico. Otro propósito de la presente invención es proporcionar un método para producir un producto cerámico, por el cual un producto cerámico que tiene una parte decorativa de este tipo se puede producir de manera estable (es decir, con buena

calidad de estabilidad).

## Solución al problema

Los inventores de la presente invención supusieron que la causa de que una capa impresa se despegue durante la etapa inicial de cocción es que la capa impresa se encoge tras la irradiación con luz y la tensión residual queda presente en la capa impresa después del curado. Y los inventores trataron de encontrar una tinta en la que se pudiese reducir la tensión residual. Como resultado, los inventores descubrieron que al especificar una relación de volumen específica para sólidos inorgánicos en una composición de tinta y usar una combinación de un monómero fotocurable, que está constituido principalmente por un monómero monofuncional y un compuesto de N-vinilo en una relación de masa específica, fue posible evitar el despegue de una capa impresa después de la cocción y fijar mejor la imagen deseada en un sustrato cerámico.

15

20

25

30

10

5

Es decir, de acuerdo con la presente memoria descriptiva, se proporciona una tinta de inyección de tinta utilizada para un sustrato cerámico que se ha de cocer. Esta tinta incluye un sólido inorgánico, un componente de monómero fotocurable y un compuesto de N-vinilo que contiene un átomo de nitrógeno. El componente de monómero incluye un monómero monofuncional que tiene un grupo funcional en una molécula del mismo. La proporción del monómero monofuncional en el componente de monómero es de al menos 90 % en masa. Y, la relación de volumen del sólido inorgánico con respecto al volumen total de la tinta para inyección de tinta es de 10 % en volumen a 20 % en volumen. Además, la relación del contenido del compuesto de N-vinilo con el del componente de monómero (compuesto de N-vinilo/componente de monómero) en la tinta de inyección de tinta es de 0,05 a 0,8 en términos de masa. Tal y como se ha descrito anteriormente, al especificar una relación de volumen específica para un sólido inorgánico en una composición de tinta y al usar una combinación de un monómero fotocurable que está constituido principalmente por un monómero monofuncional y un compuesto de N-vinilo a una relación de masa específica como la que se describió anteriormente, es posible proporcionar un producto cerámico en el que se evita que una capa impresa se despegue después de la cocción y una imagen deseada se fija mejor en un sustrato cerámico.

35 En un aspecto preferido de la tinta de inyección de tinta descrito en el presente documento, el sólido inorgánico incluye un pigmento inorgánico y un vidrio. Al incorporar

## ES 2 751 849 B2

un vidrio en la tinta de inyección de tinta, el efecto de evitar que una capa impresa se despegue después de la cocción puede exhibirse de manera más ventajosa. Además, es posible formar una parte decorativa brillante y colorida en la superficie de un sustrato cerámico.

5

10

15

20

25

En un aspecto preferido de la tinta de inyección de tinta descrito en el presente documento, la proporción del vidrio en el sólido inorgánico es al menos de 20 % en masa. Si la proporción del vidrio en el sólido inorgánico es tal valor, los efectos ventajosos para mejorar el rendimiento mencionado anteriormente (un efecto de prevención de despegue y un efecto de mejora del brillo) pueden exhibirse de manera más ventajosa.

En un aspecto preferido de la tinta de inyección de tinta descrito en el presente documento, la proporción del vidrio en el sólido inorgánico es al menos de 50 % en masa. Si la proporción del vidrio en el sólido inorgánico es tal valor, los efectos ventajosos para mejorar el rendimiento mencionado anteriormente (un efecto de prevención de despegue y un efecto de mejora del brillo) pueden exhibirse de manera más ventajosa.

En un aspecto preferido de la tinta de inyección de tinta descrito en el presente documento, el grupo funcional en el monómero monofuncional es un grupo (met)acriloilo. Un monómero monofuncional que tiene un grupo (met)acriloilo puede contribuir eficazmente a la prevención del despegue de una capa impresa.

En un aspecto preferido de la tinta de inyección de tinta descrito en el presente documento, el monómero monofuncional tiene un peso molecular de 100 a 300. Si el peso molecular del monómero monofuncional se encuentra dentro de dicho intervalo, la tinta para inyección de tinta permite fijar de manera más efectiva una imagen deseada en un sustrato cerámico al tiempo que inhibe un aumento en la viscosidad de una tinta (y, de este modo, también mantiene una buena capacidad de impresión).

35

30

La presente invención también proporciona un método para producir un producto cerámico que tiene una parte decorativa. El método de producción incluye las etapas para: depositar un producto curado de cualquiera de las tintas de inyección de tinta para un sustrato cerámico descrito aquí en una superficie de un sustrato cerámico; y cocer el producto curado depositado bajo una condición por la cual se establece una temperatura máxima de cocción dentro de un intervalo de 500°C a 1200°C. De acuerdo con este método de producción, un producto cerámico que tiene una parte decorativa que exhibe

excelente durabilidad puede producirse de manera estable (es decir, con buena estabilidad de producción).

## Breve descripción de los dibujos

5

- [Fig. 1]La figura 1 es una vista en sección transversal que ilustra esquemáticamente un pulverizador de agitación utilizado para producir una tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico.
- 10 [Fig. 2]La figura 2 es una vista general que ilustra esquemáticamente un ejemplo de un aparato de inyección de tinta.
  - [Fig. 3]La figura 3 es una vista en sección transversal que ilustra esquemáticamente un cabezal de inyección de tinta del aparato de inyección de tinta mostrado en la figura 2.

15

- [Fig. 4]La figura 4 es una fotografía tomada después de cocer una porcelana en la que se ha impreso una imagen usando una tinta de un ejemplo de prueba.
- [Fig. 5]La figura 5 es una fotografía tomada después de cocer una porcelana en la que 20 se ha impreso una imagen usando una tinta de un ejemplo de prueba.

### Descripción de las realizaciones

A continuación, se explicarán realizaciones preferentes de la presente invención.

Asimismo, los asuntos que son esenciales para llevar a cabo la invención y los asuntos que no son los mencionados explícitamente en la presente memoria descriptiva son asuntos que un experto en la materia podría entender que son asuntos de diseño en función de la técnica anterior en este campo técnico. La presente invención puede llevarse a cabo en función de los asuntos divulgados en la presente memoria descriptiva y el conocimiento técnico general común en este campo técnico. Asimismo, El término "cerámica" significa una sustancia inorgánica en la presente memoria descriptiva.

- <Tinta para inyección de tinta para sustrato cerámico>
- La tinta de inyección de tinta descrita en el presente documento es una tinta de inyección de tinta utilizada para un sustrato cerámico que se ha de cocer. Esta tinta de inyección

de tinta contiene sólidos inorgánicos, un componente de monómero fotocurable y un compuesto de N-vinilo que contiene un átomo de nitrógeno.

<Sólidos inorgánicos>

5

10

15

20

25

30

35

(Pigmento inorgánico)

Los sólidos inorgánicos son un componente que constituye la mayor parte de una capa impresa (parte decorativa) después de la cocción, y pueden incluir un pigmento inorgánico (que generalmente es particulado). El pigmento inorgánico puede ser uno que contenga, por ejemplo, un compuesto de metal. Este tipo de pigmento inorgánico exhibe una excelente resistencia al calor y, por lo tanto, puede evitar la decoloración (o descoloración) cuando el pigmento inorgánico se deposita sobre un sustrato cerámico y se somete a un tratamiento de cocción a una temperatura de 500°C o superior (por ejemplo 500°C a 1200°C). Los ejemplos específicos de este tipo de pigmento inorgánico incluyen compuestos metálicos complejos que contienen al menos uno o más elementos metálicos seleccionados del grupo que consiste en Zr, Ti, Pr, Cr, Sb, Ni, Co, Al y Cd. De estos, se pueden utilizar óxidos metálicos complejos a base de Zr que contienen principalmente Zr (por ejemplo, ZrSiO<sub>4</sub>) de manera particularmente ventajosa desde la perspectiva de la resistencia al calor. Por ejemplo, en impresión por inyección de tinta ordinaria, una imagen que tiene un color deseado se dibuja combinando tintas de tres colores, en concreto, cian, amarillo y magenta. En los casos en que se utiliza un óxido metálico complejo a base de Zr mencionado anteriormente como pigmento inorgánico, es posible obtener pigmentos inorgánicos que tengan los tres colores mencionados anteriormente dopando el óxido metálico complejo a base de Zr con elementos metálicos prescritos. Por ejemplo, ZrSiO<sub>4</sub>-V (vanadio) es un ejemplo de óxido metálico complejo a base de Zr de color cian. ZrSiO<sub>4</sub>-Pr (praseodimio) es un ejemplo de un óxido metálico complejo a base de Zr de color amarillo. Y ZrSiO<sub>4</sub>-Fe es un ejemplo de un óxido de metal complejo a base de Zr de color magenta. Además, las tintas negras se utilizan en aparatos de inyección de tinta además de los tres colores mencionados anteriormente. Por ejemplo, los compuestos metálicos complejos a base de FeCr (por ejemplo, espinela negra) pueden usarse ventajosamente como pigmentos inorgánicos capaces de usarse en este tipo de tinta negra. Asimismo, los pigmentos inorgánicos usados en el pasado pueden usarse sin limitación particular en el pigmento inorgánico en la presente realización, y no están limitados a los óxidos metálicos complejos a base de Zr mencionados anteriormente.

El diámetro de partícula del pigmento inorgánico se ajusta preferiblemente, según proceda, en vista del diámetro de una boquilla de descarga de un aparato de inyección de tinta descrito a continuación. Si el diámetro de partícula del pigmento inorgánico es demasiado grande, existe la preocupación de que el pigmento inorgánico bloquee las boquillas de descarga y provoque una disminución en las propiedades de descarga de tinta. Debido a que el diámetro de las boquillas de descarga en los aparatos de inyección de tinta ordinarios es de aproximadamente 15  $\mu$ m a 60  $\mu$ m (por ejemplo, 25  $\mu$ m), es preferible reducir el tamaño de partícula del pigmento inorgánico de tal manera que el diámetro de partícula D100, que corresponde a un 100 % acumulado por número del lado del diámetro de partícula pequeña, sea de 5  $\mu$ m o menos (y, preferentemente, 1  $\mu$ m o menos). Este diámetro de partícula D100 puede ser un valor medido en función de mediciones de distribución de tamaño de partícula realizadas utilizando un método de dispersión de luz dinámica.

5

10

15

20

25

30

35

El pigmento inorgánico puede ser de partículas inorgánicas mezcladas y dispersas en un vidrio que se describe más adelante. Este tipo de partículas inorgánicas pueden ser, por ejemplo, nanopartículas metálicas. Entre los ejemplos de nanopartículas metálicas se incluyen nanopartículas de oro, nanopartículas de plata, nanopartículas de cobre, nanopartículas de platino, nanopartículas de titanio y nanopartículas de paladio. Las nanopartículas metálicas tienen propiedades ópticas características (por ejemplo, fuertes bandas de absorción de luz) en la región ultravioleta a visible debido a la resonancia por plasmones superficiales (SPR, por sus siglas en inglés). Por ejemplo, Las nanopartículas de oro (Au) absorben luz que tiene una longitud de onda cercana a 530 nm (luz verde a cian) y emiten luz de un color rojo azulado (un color rojo violáceo) conocido como "granate". Por lo tanto, en los casos en que se va a preparar un material colorante rojo o morado, las nanopartículas de oro pueden usarse ventajosamente como nanopartículas de metal. Además, las nanopartículas de plata (Ag) absorben luz que tiene una longitud de onda cercana a 420 nm (luz azul) y emiten luz amarilla. Por lo tanto, en los casos en que se va a preparar un material colorante naranja o amarillo, las nanopartículas de plata pueden usarse ventajosamente como nanopartículas metálicas.

En un aspecto preferido, el diámetro de partícula D50 de las nanopartículas metálicas es de 5 nm o más, y típicamente es de 10 nm o más, por ejemplo, de 15 nm o más. En otro aspecto preferido, el diámetro de partícula D50 de las nanopartículas metálicas es de aproximadamente 80 nm o menos, y típicamente es de 50 nm o menos, por ejemplo, de 30 nm o menos. Al establecer que el diámetro de partícula D50 se encuentre dentro

del intervalo mencionado anteriormente, la absorbancia de la luz de una longitud de onda específica por las nanopartículas metálicas aumenta y se puede lograr un buen color con una baja cantidad añadida. Además, es posible obtener una parte de color denso que tiene poca variación de color.

5

10

15

20

25

30

35

(Vidrio)

Los sólidos inorgánicos pueden contener un componente de vidrio además del pigmento inorgánico descrito anteriormente. Al incorporar un vidrio en la tinta de inyección de tinta, se mejoran las propiedades adhesivas (y también la durabilidad) de una capa impresa después de la cocción y es posible formar una parte decorativa brillante y colorida en la superficie de un sustrato cerámico.

Entre los ejemplos de tipos de vidrio capaces de exhibir tales propiedades se incluyen vidrios a base de SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vidrios a base de SiO<sub>2</sub>-RO (RO denota un óxido de un elemento del grupo 2, tal como MgO, CaO, SrO o BaO; la misma definición se aplica de aquí en adelante), vidrios a base de SiO<sub>2</sub>-RO-R<sub>2</sub>O (R<sub>2</sub>O denota UN óxido de un elemento de metal alcalino, tal como Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O o Fr<sub>2</sub>O, y especialmente Li<sub>2</sub>O; la misma definición se aplica de aquí en adelante), vidrios a base de SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R<sub>2</sub>O, vidrios a base de SiO<sub>2</sub>-RO-ZnO, vidrios a base de SiO<sub>2</sub>-RO-ZnO, vidrios a base de SiO<sub>2</sub>-RO-ZrO<sub>2</sub>, vidrios a base de SiO<sub>2</sub>-RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vidrios a base de SiO<sub>2</sub>-RO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vidrios a base de SiO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O, vidrios a base de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, vidrios a base de SiO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O, vidrios a base de RO-R<sub>2</sub>O y vidrios a base de RO-ZnO. Asimismo, estos vidrios pueden contener uno o dos o más componentes además de los componentes constituyentes primarios que aparecen en las designaciones anteriores. Además, el vidrio puede ser un vidrio cristalizado que contiene cristal además de un vidrio amorfo ordinario.

En un aspecto preferido, si se considera que la cantidad total de vidrio es del 100 % en moles,  $SiO_2$  representa al menos la mitad (50 % en moles). La proporción de  $SiO_2$  no puede ser más de aproximadamente 80 % en moles. Además, es posible agregar componentes como RO,  $R_2O$  y  $B_2O_3$  para mejorar las propiedades de fusión del vidrio. En un aspecto preferido, si se considera que la cantidad total de vidrio es del 100 % en moles, RO representa del 0 al 35 % en moles. En otro aspecto preferido, si se considera que la cantidad total de vidrio es del 100 % en moles. En otro aspecto preferido, si se considera que la cantidad total de vidrio es del 100 % en moles. En otro aspecto preferido, si se considera que la cantidad total de vidrio es del 100 % en moles,  $B_2O_3$  representa del 0 al 30 % en moles.

Además, en un aspecto preferido, el vidrio está constituido por un sistema de múltiples componentes que tiene cuatro o más componentes (por ejemplo, cinco o más componentes). La estabilidad física se mejora al constituirse de esta manera. Por ejemplo, componentes tales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CaO y ZrO<sub>2</sub> se puede agregar en una proporción de, por ejemplo, al menos 1 % en moles. La durabilidad química y la resistencia a la abrasión de una parte decorativa se pueden mejorar al constituirse de esta manera. En un aspecto preferido, si se considera que la cantidad total de vidrio es del 100 % en moles, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> representa del 0 al 10 % en moles. En un aspecto preferido, si se considera que la cantidad total de vidrio es del 100 % en moles, ZrO<sub>2</sub> representa del 0 al 10 % en moles.

5

10

15

20

35

El coeficiente de expansión térmica lineal (el coeficiente promedio de expansión lineal medido dentro del intervalo de temperatura de 25°C a 500°C utilizando un aparato de análisis termomecánico; la misma definición se aplica de aquí en adelante) del vidrio no está particularmente limitado, pero puede ser, por ejemplo, de 4,0×10-6 K-1 a 8,0×10-6 K-1. Al constituirse de esta manera, la diferencia en la tasa de contracción de una sustancia a decorar (una cerámica) durante la cocción de la imagen se reduce y es poco probable que se produzcan despegues, grietas y similares en una parte decorada. Además, el límite de elasticidad del vidrio no está particularmente limitado, pero puede ser, por ejemplo, de 400°C a 700°C. Además, la temperatura de transición vítrea (valor Tg obtenido en función de la calorimetría diferencial de barrido; la misma definición se aplica de aquí en adelante) del vidrio no está particularmente limitado, pero puede ser, por ejemplo, de 400°C a 700°C.

Un vidrio de borosilicato A constituido a partir de la siguiente composición en términos de relaciones molares en términos de óxido:

40 a 70 % en moles (por ejemplo, 50 a 60 % en moles) de SiO<sub>2</sub>;

10 a 40 % en moles (por ejemplo, 20 a 30 % en moles) de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

3 a 20 % en moles (por ejemplo, 5 a 10 % en moles) de  $R_2O$  (al menos uno de  $R_2O$ ,  $R_2O$ ,  $R_2O$ ,  $R_2O$ ,  $R_2O$ );

0 a 20 % en moles (por ejemplo, 5 a 10 % en moles) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; y

0 a 10 % en moles (por ejemplo, 3 a 6 % en moles) de ZrO<sub>2</sub>,

con la cantidad total de vidrio tomada como 100 % en moles, se puede dar como un ejemplo preferido del vidrio descrito aquí. La relación de SiO<sub>2</sub> en relación con la matriz de vidrio general del vidrio de borosilicato A es, por ejemplo, al menos de 40 % en moles, y típicamente no puede ser más de 70 % en moles, por ejemplo, no más del 65 % en

moles. La relación de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en relación con la matriz de vidrio general es típicamente al menos de 10 % en moles, por ejemplo, al menos de 15 % en moles, y típicamente no puede ser más de 40 % en moles, por ejemplo, no más del 35 % en moles. La relación de R<sub>2</sub>O en relación con la matriz de vidrio general es típicamente al menos de 3 % en moles, por ejemplo, al menos de 6 % en moles, y típicamente no puede ser más de 20 % en moles, por ejemplo, no más del 15 % en moles. En un aspecto preferido, el vidrio de borosilicato A contiene Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O como R<sub>2</sub>O. La relación de Li<sub>2</sub>O en relación con la matriz de vidrio general puede ser, por ejemplo, al menos de 3 % en moles y no más de 6 % en moles. La relación de K<sub>2</sub>O en relación con la matriz de vidrio general puede ser, por ejemplo, al menos de 0,5 % en moles y no más de 3 % en moles. La relación de Na<sub>2</sub>O en relación con la matriz de vidrio general puede ser, por ejemplo, al menos de 0,5 % en moles y no más de 3 % en moles. La relación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en relación con la matriz de vidrio general es típicamente al menos de 3 % en moles, y típicamente no puede ser más de 20 % en moles, por ejemplo, no más del 15 % en moles. La relación de ZrO2 en relación con la matriz de vidrio global es típicamente al menos de 1 % en moles, y típicamente no puede ser más de 10 % en moles, por ejemplo, no más del 8 % en moles.

Además, el vidrio de borosilicato A puede contener componentes adicionales distintos a los mencionados anteriormente. Dichos componentes adicionales tienen la forma de, por ejemplo, óxidos, y ejemplos de los mismos incluyen BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Ag<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como pauta general, los componentes adicionales pueden estar contenidos en una proporción total de no más del 10 % en moles si se considera que la cantidad total de la matriz de vidrio es del 100 % en moles.

25

35

5

10

15

20

Las características divulgadas aquí se pueden llevar a cabo ventajosamente en un aspecto en el que un pigmento inorgánico de modo que las nanopartículas metálicas se mezclan y dispersan en el vidrio de borosilicato A.

30 Un vidrio B, al menos el 90 % en moles está constituido por la siguiente composición en términos de relaciones molares en términos de óxido:

45 a 70 % en moles (por ejemplo, 50 a 60 % en moles) de SiO<sub>2</sub>;

0,1 a 6 % en moles (por ejemplo, 1 a 5 % en moles de SnO<sub>2</sub>;

1 a 15 % en moles (por ejemplo, 4 a 10 % en moles) de ZnO;

15 a 35 % en moles (por ejemplo, 20 a 30 % en moles) de RO (al menos uno de BeO, MgO, CaO, SrO y BaO);

0 a 5 % en moles (por ejemplo, 1 a 5 mol %) de  $R_2O$  (al menos uno de  $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  y  $Rb_2O$ ); y

0 a 3 mol % (por ejemplo, 0 a 1 mol %) de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

con la cantidad total de vidrio tomada como 100 % en moles, se pueden dar como otro ejemplo preferido del vidrio descrito aquí.

La relación de  $SiO_2$  en relación con la matriz de vidrio general del vidrio B es, por ejemplo, al menos de 50 % en moles, y típicamente no puede ser más de 65 % en moles, por ejemplo, no más del 60 % en moles. La relación de  $SnO_2$  en relación con la matriz de vidrio general es típicamente al menos de 0,5 % en moles, por ejemplo, al menos de 1 % en moles y típicamente no puede ser más de 5,5 % en moles, por ejemplo no más de 5 % en moles. La relación de ZnO en relación con la matriz de vidrio general es típicamente al menos de 2 % en moles, por ejemplo, al menos 4 % en moles, y típicamente no puede ser más de 12 % en moles, por ejemplo no más del 10 % en moles. La relación de RO con respecto a la matriz de vidrio general es típicamente de al menos 18 % en moles, por ejemplo, al menos de 20 % en moles, y normalmente no puede ser más de 32 % en moles, por ejemplo no más del 30 % en moles. La relación de  $R_2O$  en relación con la matriz de vidrio general es generalmente al menos de 0,1 % en moles, por ejemplo, al menos 1 % en moles, y típicamente no puede ser más de 3 % en moles. La relación de  $R_2O$  en moles, y típicamente no puede ser más de 3 % en moles.

Además, el vidrio B puede contener componentes adicionales distintos a los mencionados anteriormente. Dichos componentes adicionales tienen la forma de, por ejemplo, óxidos, y ejemplos de los mismos incluyen Ag<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como pauta general, los componentes adicionales pueden estar contenidos en una proporción total de no más del 10 % en moles si se considera que la cantidad total de la matriz de vidrio es del 100 % en moles.

30

35

5

10

15

20

25

Las características descritas aquí pueden llevarse a cabo ventajosamente en un aspecto en el que las nanopartículas metálicas descritas anteriormente se mezclan en la matriz de vidrio del vidrio B. La proporción de agentes colorantes contenidos en el vidrio B no está particularmente limitada, pero no es más de aproximadamente 1 % en volumen, y típicamente no más de 0,8 % en volumen, y debe ser, por ejemplo, no más del 0,7 % en volumen, si se considera que el volumen total del vidrio B y los agentes colorantes es

## ES 2 751 849 B2

del 100 % en volumen. Al constituirse de esta manera, una parte de colores vivos se puede lograr de forma estable.

El vidrio B puede contener además un agente protector. Al incorporar un agente protector en el vidrio B, es poco probable que un componente de agente colorante (nanopartículas metálicas) y un componente de vidrio entren en contacto durante la cocción de la imagen y la incorporación de un agente colorante como componente constituyente del vidrio puede evitarse mejor. Por lo tanto, es posible realizar una parte coloreada que tiene un tono distinto y propiedades cromogénicas significativamente mejores. Un agente protector se mezcla típicamente en la matriz de vidrio junto con un agente colorante.

El agente protector no está particularmente limitado, pero puede ser, por ejemplo, nanopartículas de cerámica del orden de nanómetros (1 a 100 nm), incluyendo ejemplos específicos de los cuales nanopartículas de sílice, nanopartículas de circonia, nanopartículas de alúmina y nanopartículas de titania. De estos, la sílice tiene la propiedad de aumentar la transparencia cuando se sinteriza y, por lo tanto, puede lograr efectos ventajosos, como mejorar las propiedades cromogénicas de una parte coloreada y mejorar el brillo al aumentar el brillo especular. Por lo tanto, las nanopartículas de sílice se pueden usar de manera particularmente ventajosa como agente protector.

La proporción de vidrio en los sólidos inorgánicos descritos aquí (es decir, la proporción de vidrio entre la cantidad total de sólidos inorgánicos) no está particularmente limitada, pero es típicamente al menos de 20 % en masa, preferentemente al menos de 30 % en masa, más preferentemente al menos de 40 % en masa, más preferentemente al menos de 45 % en masa, y particularmente preferentemente al menos de 50 % en masa. Como se describió anteriormente, al aumentar la proporción de vidrio, el despegue de una capa impresa después de la cocción se puede prevenir de manera más efectiva. Además, es posible formar una parte decorativa brillante y colorida en la superficie de un sustrato cerámico. La proporción de vidrio puede ser, por ejemplo, al menos de 60 % en masa, y típicamente puede ser al menos de 75 % en masa. Además, desde perspectivas como la realización estable de una parte decorativa, la proporción de vidrio no debe ser superior al 99 % en masa, preferentemente no más del 98 % en masa, y más preferentemente no más del 96 % en masa. Las características divulgadas aquí pueden llevarse a cabo ventajosamente en un aspecto en el que la proporción de vidrio

en los sólidos inorgánicos es al menos de 20 % en masa y no más de 99 % en masa (y más preferentemente al menos de 50 % en masa y no más de 96 % en masa).

La relación de volumen de sólidos inorgánicos con respecto al volumen total de la tinta de invección de tinta es de al menos aproximadamente 10 % en volumen. Al aumentar la relación de volumen de sólidos inorgánicos, se mejora la durabilidad de la capa impresa (y especialmente la durabilidad contra la contracción térmica durante la cocción) y se puede prevenir más eficazmente el despegue de una capa impresa (parte decorativa) después de la cocción. Además, se puede formar una imagen colorida. Desde estas perspectivas, esta relación de volumen es preferentemente al menos de 12 % en volumen, y más preferentemente al menos de 13 % en volumen. Además, desde perspectivas como inhibir un aumento en la viscosidad de la tinta y mantener una buena capacidad de impresión (por ejemplo, propiedades de descarga de una tinta de una boquilla de descarga), la relación de volumen de sólidos inorgánicos normalmente no debería ser superior al 20 % en masa, y preferentemente no superior al 18 % en masa. Desde la perspectiva de lograr un equilibrio entre la capacidad de impresión y la prevención del despegue de una capa impresa, se prefiere particularmente una tinta en la que esta relación de volumen es al menos de 10 % en masa y no más de 20 % en masa (y especialmente al menos 14 % en masa y no más de 18 % en masa).

20

25

30

35

15

5

10

## <Componente de monómero fotocurable>

La tinta de inyección de tinta descrita aquí contiene un componente de monómero fotocurable (en adelante abreviado como "monómero fotocurable"), que es un monómero distinto de un compuesto de N-vinilo. Este monómero fotocurable es típicamente un líquido, y es un monómero de una resina que se cura mediante polimerización (o reticulación) cuando se irradia con luz (por ejemplo, radiación ultravioleta). Al usar una tinta fotocurable que contenga dicho componente de monómero, incluso si la impresión se lleva a cabo en un sustrato cerámico con malas propiedades de absorción de agua, una tinta se puede fijar con un grosor suficiente sin desenfoque.

(Monómero monofuncional).

El componente de monómero mencionado anteriormente incluye un monómero monofuncional. El monómero monofuncional está constituido por un grupo funcional (típicamente un grupo funcional polimerizable) y un residuo obtenido mediante la

eliminación del grupo funcional. Y una resina fotocurable se cura como resultado de la polimerización del grupo funcional. La estructura del residuo en el monómero monofuncional no está particularmente limitada, y puede ser una estructura de cadena lineal o una estructura cíclica. Sin embargo, debido a que la viscosidad de la tinta aumenta a medida que aumenta el número de átomos de carbono en el residuo en el monómero monofuncional, es preferible decidir el número de átomos de carbono en el residuo en el monómero monofuncional en vista de la capacidad de impresión (por ejemplo, propiedades de descarga de una boquilla de descarga). Por ejemplo, el número de átomos de carbono en el residuo en el monómero monofuncional es preferentemente de 3 a 11.

5

10

15

El monómero monofuncional puede ser, por ejemplo, un compuesto de (met)acrilato que tiene un grupo (met)acriloilo en la molécula. El "grupo (met)acriloilo" mencionado aquí abarca uno o ambos de un grupo metacriloilo (CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COO-) y un grupo acriloilo (CH<sub>2</sub>=CHCOO-). Al usar este tipo de compuesto de (met)acrilato, el despegue de una capa impresa después de la cocción se puede prevenir de manera más efectiva. Este tipo de compuesto de (met)acrilato se prefiere desde perspectivas tales como la capacidad de dispersión y las propiedades de fotocurado del pigmento inorgánico.

20 Los ejemplos específicos del monómero monofuncional que tiene un grupo (met)acriloilo en la molécula incluyen acrilato de isobornilo, acrilato de bencilo, acrilato de trimetilolpropano cíclico formal, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de metoxietilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de etilcarbitol, (2-metil-2-etil-1,3dioxolan-4-il) acrilato de metilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato 25 de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de n-estearilo, (met)acrilato de butoxietilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropil, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 2hidroxi-3-fenoxipropilo, (met)acrilato de t-butilciclohexilo, acrilato de isoamilo, 30 (met)acrilato de lauril, acrilato de octilo, (met)acrilato de isooctil, acrilato de isononilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, (met)acrilato de tridecil, acrilato de isomiristilo, acrilato de isoestearilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-etilhexil-diglicol, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de metoxitrietilenglicol, acrilato de etoxietilenglicol, acrilato de etilo 2-(2-etoxietoxi), acrilato de 2-etilhexilcarbitol y acrilato 35 de fenoxietoxietilo. Es posible usar uno de los compuestos de (met)acrilato mencionados anteriormente de forma aislada o una combinación de dos o más tipos de los mismos. De estos, acrilato de isobornilo, acrilato de bencilo, acrilato de trimetilolpropano cíclico formal, acrilato de fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de metoxietilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de etilcarbitol, (2-metil-2-etil-1,3-dioxolan-4-il) acrilato de metilo, acrilato de hidroxietilo, se prefieren el acrilato de hidroxipropilo y el acrilato de 4-hidroxibutilo, y el acrilato de isobornilo, acrilato de bencilo, se prefieren particularmente el acrilato de trimetilolpropano cíclico y el acrilato de fenoxietilo.

El monómero monofuncional puede ser un monómero distinto de un compuesto de (met)acrilato. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen monómeros monofuncionales que tienen un grupo éter vinílico, tal como butil vinil éter, butil propenil éter, butil butenil éter, hexilviniléter, etilhexil vinil éter, fenilviniléter y bencilviniléter; monómeros monofuncionales que tienen un grupo alil éter, tal como fenil alil éter; monómeros monofuncionales que tienen un grupo acetil vinilo, tal como acetato de vinilo; y monómeros monofuncionales que tienen un grupo (met)acrilamida, tales como acrilamida y metacrilamida.

El peso molecular del monómero monofuncional no está particularmente limitado, pero desde perspectivas como la inhibición de un aumento en la viscosidad de la tinta, normalmente no es más de 300, preferentemente no más de 280, más preferentemente no más de 260, y aún más preferentemente no más de 240. En un aspecto preferido, el peso molecular del monómero monofuncional puede ser, por ejemplo, no más de 220, y normalmente no puede ser más de 200 (menos de 200). Además, el peso molecular del monómero monofuncional es típicamente al menos de 100, y preferentemente es al menos de 110, más preferentemente al menos de 120, y aún más preferentemente al menos de 130 desde perspectivas tales como evitar el despegue de una capa impresa. El peso molecular del monómero monofuncional puede ser, por ejemplo, al menos de 140, y típicamente puede ser al menos de 150. Si el peso molecular del monómero monofuncional se encuentra dentro de dicho intervalo, es posible inhibir un aumento en la viscosidad de una tinta mientras se puede fijar de manera más efectiva una imagen deseada en un sustrato cerámico.

## (Otros componentes de monómero)

5

10

15

20

25

30

35

El componente de monómero descrito aquí puede contener materiales de resina distintos del monómero monofuncional descrito anteriormente (por ejemplo, monómeros difuncionales, monómeros trifuncionales, monómeros tetrafuncionales a

hexafuncionales, oligómeros y similares).

Los ejemplos de monómeros difuncionales incluyen compuestos de (met)acrilato que tienen dos grupos (met)acriloilo en la molécula. Los ejemplos de compuestos de (met)acrilato que tienen dos grupos (met)acriloilo en la molécula incluyen dimet(acrilato) de 1,9-nonano diol, di(met)acrilato de 1,6-hexano diol, (met)acrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de triciclodecanodimetanol, diacrilato de neopentilglicol de ácido hidroxipivalico, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetrametilenglicol, di(met)acrilato tripropilenglicol, di(met)acrilato de polipropilenglicol, (met)acrilato de 1,3-butanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de hexano diol, di(met)acrilato de ciclohexano-1,4-dimetanol, di(met)acrilato de ciclohexano-1,3-dimetanol, di(met)acrilato de 1,4-ciclohexano diol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de dipentaeritritol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de politetrametilenglicol, diacrilato de aducto de OE de bisfenol A de 3,8 mol y un aducto de ácido acrílico de diglicidil éter de bisfenol A.

Los ejemplos de monómeros trifuncionales incluyen compuestos de (met)acrilato que tienen tres grupos (met)acriloilo en la molécula. Los ejemplos de compuestos de (met)acrilato que tienen tres grupos (met)acriloilo en la molécula incluyen tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloletano, tri(met)acrilato de trimetiloloctano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano polietoxi, tri(met)acrilato de dipentaeritritol, trimetilolpropano tri((met) acriloiloxipropil) éter, tri(met)acrilato de dipentaeritritol de ácido propiónico, tri((met)acriloiloxietil) isocianurato, tris(2-hidroxietil) isocianurato tri(met)acrilato y sorbitol tri(met)acrilato.

25

30

5

10

15

20

Los ejemplos de monómeros tetrafuncionales a hexafuncionales incluyen compuestos de (met)acrilato que tienen de 4 a 6 grupos (met)acriloilo en la molécula. Los ejemplos de compuestos de (met)acrilato que tienen de 4 a 6 grupos (met)acriloilo en la molécula incluyen tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritritol polietoxi, tetra(met)acrilato de pentaeritritol polipropil, tetra(met)acrilato de sorbitol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol de ácido propiónico, tetra(met)acrilato de pentaeritritol etoxilado, penta(met)acrilato de sorbitol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol y hexa(met)acrilato sorbitol.

Las características divulgadas aquí se pueden llevar a cabo en un aspecto en el que la proporción de un monómero monofuncional con respecto a la cantidad total del

monómero fotocurable mencionado anteriormente (en una tinta que contiene dos o más tipos de monómero monofuncional, la proporción total de los mismos) es de al menos 90 % en masa. Se cree que la contracción de un polímero durante el curado tiende a disminuir a medida que se reduce el número de grupos funcionales en un monómero. Por lo tanto, al aumentar la proporción de un monómero monofuncional en el monómero fotocurable, es posible reducir la contracción de curado y reducir la tensión residual en una capa impresa. Como resultado, es posible evitar el despegue de una capa impresa causado por tensiones residuales (por ejemplo, casos en los que el borde de una capa impresa se abomba y se deforma debido a la tensión residual y los trozos despegados de un sustrato cerámico). Desde perspectivas tales como la reducción de la tensión residual en una capa impresa, la proporción del monómero monofuncional es preferentemente al menos de 92 % en masa, más preferentemente al menos de 94 % en masa, aún más preferentemente al menos de 96 % en masa. La proporción del monómero monofuncional puede ser, por ejemplo, al menos de 98 % en masa, y típicamente puede ser al menos de 99 % en masa. De estos, se prefiere una tinta de inyección de tinta en la que el 100 % en masa del componente de monómero fotocurable contenido en la tinta de inyección de tinta sea de monómeros monofuncionales.

El contenido del monómero fotocurable en la tinta de inyección de tinta no está particularmente limitado siempre que la relación del contenido del compuesto de N-vinilo y la del monómero fotocurable se encuentre dentro del intervalo descrito a continuación, pero generalmente debe tener al menos 10 % en masa y no más de 60 % en masa. El contenido del monómero fotocurable es preferentemente al menos de 15 % en masa y no más de 55 % en masa, más preferentemente al menos 18 % en masa y no más de 52 % en masa, y más preferentemente al menos de 20 % en masa y no más de 50 % en masa. Las características divulgadas aquí pueden llevarse a cabo ventajosamente en un aspecto en el que el contenido del monómero fotocurable en la tinta de inyección es de al menos 25 % en masa y no más de 45 % en masa.

## 30 < Compuesto de N-vinilo>

5

10

15

20

25

35

La tinta de inyección de tinta divulgada aquí contiene un compuesto de N-vinilo que contiene un átomo de nitrógeno además del componente de monómero fotocurable descrito anteriormente. El compuesto de N-vinilo no está particularmente limitado siempre que se trate de una estructura en la que un grupo etileno insaturado (por ejemplo, un grupo vinilo) está unido a un átomo de nitrógeno (N) en un compuesto que

contiene nitrógeno. Un ejemplo del compuesto de N-vinilo divulgado aquí es un compuesto de N-vinilo representado por la fórmula general (1) a continuación.

 $CH_2 = CR^1 - NR^2R^3 \qquad (1)$ 

5

10

15

20

25

30

35

En la fórmula general (1) anterior, R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo alguilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo bencilo o un átomo de halógeno. De estos, se prefiere un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, y se prefiere particularmente un átomo de hidrógeno. Los eiemplos de grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono incluyen grupos metilo, grupos etilo, grupos propilo y grupos butilo. R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden ser grupos seleccionados entre átomos de hidrógeno, grupos alquilo opcionalmente sustituidos, grupos alquenilo, grupos alquinilo, grupos aralquilo, grupos alcoxi, grupos alcoxialquilo, grupos alquilol, grupos acetilo (CH<sub>3</sub>CO-) y grupos aromáticos. De estos, se prefieren grupos alquilo opcionalmente sustituidos y grupos acetilo. R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> puede ser iguales o diferentes entre sí. El número total de átomos de carbono en los grupos alquilo opcionalmente sustituidos, grupos alquenilo, grupos alquinilo, grupos aralquilo, grupos alcoxi, grupos alcoxialquilo, los grupos alquilol y los grupos acetilo es de 1 a 20. Este número total de átomos de carbono es preferentemente de 1 a 10, más preferentemente de 1 a 6, y más preferentemente de 1 a 4. Los grupos alquilo opcionalmente sustituidos, grupos alguenilo, grupos alguinilo, grupos aralquilo, grupos alcoxi, grupos alcoxialquilo, los grupos alquilol y los grupos acetilo pueden ser de cadena o cíclicos, pero se prefieren grupos de cadena. En el presente documento, el término "de cadena" se refiere a cadena recta o ramificada. Los grupos aromáticos son grupos arilo opcionalmente sustituidos. El número total de átomos de carbono en los grupos aromáticos es de 6 a 36. Este número total de átomos de carbono es preferentemente de 6 a 24, más preferentemente de 6 a 18, y más preferentemente de 6 a 12. Los grupos sustituyentes que pueden estar presentes en los grupos alquilo, grupos alquenilo, grupos alquinilo, grupos aralquilo, grupos alcoxi, grupos alcoxialquilo, grupos alquilol, los grupos acetilo y grupos aromáticos mencionados anteriormente incluyen grupos hidroxilo; y átomos de halógeno tales como átomos de flúor y átomos de cloro.

En la fórmula general (1) anterior, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden unirse entre sí para formar una estructura cíclica. Es decir, -NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> puede ser una estructura cíclica (-R<sup>2</sup>NR<sup>3</sup>-) en la que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se unen entre sí a través de un átomo de nitrógeno. La estructura cíclica mencionada aquí puede ser, por ejemplo, una estructura heterocíclica alifática o una estructura heterocíclica aromática. La estructura heterocíclica alifática y la estructura

heterocíclica aromática pueden ser estructuras monocíclicas o estructuras de anillos fusionados. El número total de átomos que constituyen los anillos en la estructura heterocíclica alifática y la estructura heterocíclica aromática es de 3 a 20, preferentemente de 3 a 15, más preferentemente de 3 a 12, y más preferentemente de 3 a 10. La estructura heterocíclica alifática y la estructura heterocíclica aromática pueden contener al menos dos átomos de nitrógeno como átomos que constituyen el(los) anillo(s). Además de los átomos de carbono y los átomos de nitrógeno, la estructura heterocíclica alifática y la estructura heterocíclica aromática pueden contener átomos de oxígeno y átomos de azufre como átomos que constituyen el(los) anillo(s). En los casos en que la estructura cíclica es una estructura heterocíclica alifática, -R²NR³- puede ser -CH²C(=O)N(CH²)n-. En tales casos, n es preferentemente un número entero de 1 a 10. El valor de n es más preferentemente de 2 a 6, y particularmente preferentemente de 2 a 4.

5

10

25

30

35

Un ejemplo preferido del compuesto de N-vinilo es un compuesto en el que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R² y R³ se unen entre sí para formar una estructura cíclica. Ejemplos específicos de este tipo de compuesto de N-vinilo incluyen N-vinil-2-caprolactama, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil-3-morfolinona, N-vinilpirrolidina, N-vinilpirrolidina, N-vinilaziridina, N-vinilazetidina, N-vinilmidazol, N-vinilmorfolina, N-vinilpirazol, N-vinilvalerolactama, N-vinilcarbazol y N-vinilftalimida. De estos, Se prefiere la N-vinil-2-caprolactama.

Otros ejemplos del compuesto de N-vinilo pueden incluir compuestos en los que R¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R² y R³ son grupos seleccionados de grupos alquilo, grupos alquenilo, grupos alquinilo, grupos aralquilo, grupos alcoxi, grupos alcoxialquilo, grupos alquilol, grupos acetilo y grupos aromáticos. Ejemplos específicos de este tipo de compuesto de N-vinilo incluyen N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-metil-N-vinilformamida y N-metil-N-vinilacetamida. Es posible usar uno de estos compuestos de N-vinilo de forma aislada o una combinación de dos o más tipos de los mismos.

Al usar el compuesto de N-vinilo en una proporción específica en combinación con el monómero fotocurable mencionado anteriormente, el despegue de una capa impresa después de la cocción se puede prevenir de manera más efectiva. La razón por la cual se puede lograr tal efecto no puede explicarse de manera particularmente definitiva, pero se piensa que es la siguiente. Es decir, El monómero monofuncional que constituye

el componente primario del monómero fotocurable tiene el efecto de reducir la contracción durante el curado y reducir la tensión residual en una capa impresa (película curada), pero debido a que es difícil para un polímero polimerizado formar una estructura tridimensional, la resistencia de una película curada tiende a ser débil. Por el contrario, el compuesto de N-vinilo facilita el curado de un polímero sin tener un efecto adverso en la contracción de curado porque un radical generado exhibe alta reactividad con el monómero monofuncional. Además, debido a que el compuesto de N-vinilo como tal tiene una cadena principal rígida, se mejora el módulo elástico del polímero sin aumentar la densidad de reticulación. Por lo tanto, Además del efecto de reducción de la tensión residual lograda por el monómero monofuncional, es poco probable que se produzca la deformación (típicamente deformación por abombamiento) de una capa impresa durante la cocción. Se cree que esto contribuye a prevenir el despegue de la capa impresa.

Desde la perspectiva de exhibir mejor el efecto ventajoso logrado mediante el uso de una combinación del compuesto de N-vinilo y el componente de monómero, la relación del contenido del compuesto de N-vinilo y el del componente de monómero (compuesto de N-vinilo/componente de monómero) en la tinta de inyección de tinta debe ser de 0,05 a 0,8 en términos de masa. Esta relación de contenido puede ser, por ejemplo, de 0,1 a 0,7, normalmente puede ser de 0,1 a 0,5 (por ejemplo, 0,15 a 0,4), y puede ser de 0,1 a 0,25 (por ejemplo, 0,15 a 0,25).

El contenido del compuesto de N-vinilo en la tinta para inyección de tinta no está particularmente limitado siempre que la relación del contenido del compuesto de N-vinilo y la del componente de monómero se encuentre dentro del intervalo mencionado anteriormente, pero generalmente debe ser al menos de 1,5 % en masa y no más de 22 % en masa. El contenido del componente de monómero puede ser, por ejemplo, al menos de 2 % en masa y no más de 20 % en masa, y típicamente puede tener al menos 5 % en masa y no más de 15 % en masa.

30

35

25

5

10

# <Otros componentes>

Mientras el efecto ventajoso de la presente invención no se vea afectado, la tinta de inyección de tinta descrita aquí puede, si es necesario, contener aditivos conocidos públicamente utilizados en tintas de inyección de tinta (típicamente tintas de inyección de tinta utilizadas para sustratos cerámicos que se han de cocer), tales como iniciadores

de fotopolimerización, agentes dispersantes, ligantes y modificadores de viscosidad. El contenido de tales aditivos debe establecerse según sea apropiado de acuerdo con el propósito del aditivo, y se omiten explicaciones detalladas ya que este valor de contenido no caracteriza la presente invención.

5

10

15

20

25

30

(Iniciador de fotopolimerización)

La tinta de inyección de tinta divulgada aquí puede contener un iniciador de fotopolimerización. Se puede seleccionar el iniciador de fotopolimerización, según proceda, de entre los iniciadores de fotopolimerización utilizados en el pasado. Los ejemplos de tales iniciadores de fotopolimerización incluyen iniciadores de fotopolimerización de tipo radical tales como iniciadores de fotopolimerización a base de alquilfenona e iniciadores de fotopolimerización a base de óxido de acilfosfina. Por ejemplo, los iniciadores de fotopolimerización a base de  $\alpha$ -aminoalquilfenona (por ejemplo, 2-metil-1-(4-metiltiofenil)-2-morfolinopropan-1-ona y 2-benzil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1,2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4morfolinil)fenil]-1-butanona, y similares) pueden usarse ventajosamente como este tipo de iniciador de fotopolimerización a base de alquilfenona. Además, ejemplos adicionales de iniciadores de fotopolimerización a base de alquilfenona incluyen  $\alpha$ iniciadores de fotopolimerización a base de hidroxialquilfenona (1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona, 2hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1propan-1-ona, 2-hidroxi-1-{4-[4-(2-hidroxi-2-metil-propionil)-bencil]fenil}-2-metil-propan-1-ona y similares).

iniciadores de fotopolimerización a base de α-aminoalquilfenona tales como 2-metil-1-

(4-metiltiofenil)-2-morfolinopropan-1-ona exhiben una alta reactividad, pueden mejorar la velocidad de curado y son excelentes en términos de propiedades de curado de película delgada y propiedades de curado de superficie, y por lo tanto puede usarse de

De la variedad de iniciadores de fotopolimerización mencionados anteriormente, los

manera particularmente ventajosa.

(Agente dispersante)

35

La tinta de inyección de tinta que se describe aquí puede contener un agente dispersante. Por ejemplo, se puede usar un agente dispersante catiónico como agente dispersante. Este tipo de agente dispersante catiónico se adhiere eficientemente a la superficie del pigmento inorgánico por medio de una reacción de base ácida y, por lo tanto, puede evitar la agregación y dispersar ventajosamente, el pigmento inorgánico, a diferencia de otros tipos de agentes dispersantes, tales como agentes dispersantes a base de ácido fosfórico. Los agentes dispersantes a base de amina se pueden dar como un ejemplo de este tipo de agente dispersante catiónico. Este tipo de agente dispersante a base de amina puede evitar que el pigmento inorgánico se agregue por medio del impedimento estérico, y puede estabilizar el pigmento inorgánico. Además, este tipo de agente dispersante a base de amina puede impartir partículas de pigmento inorgánico con la misma carga y, por lo tanto, puede evitar ventajosamente la agregación del pigmento inorgánico de esta manera también. Por lo tanto, es posible reducir ventajosamente la viscosidad de la tinta y mejorar en gran medida la capacidad de impresión. Los ejemplos de este tipo de agente dispersante a base de amina incluyen agentes dispersantes a base de amina de ácido graso y agentes dispersantes a base de amina de poliéster, y DISPERBYK-2013 disponible de BYK Japan KK, por ejemplo, se puede usar ventajosamente.

Además, es posible agregar una variedad de aditivos distintos de los materiales mencionados anteriormente a la tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico de acuerdo con la presente realización. Ejemplos de tales aditivos incluyen aglutinantes de vidrio, que se usan para la adhesión entre el pigmento inorgánico y el sustrato cerámico durante la cocción, y solventes orgánicos, que se agregan en pequeñas cantidades para ajustar la viscosidad.

<Pre><Preparación de la tinta de inyección de tinta>

25

5

10

15

20

La tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico se puede preparar (producir) mezclando los materiales descritos anteriormente en las proporciones prescritas. La figura 1 es una vista en sección transversal que ilustra esquemáticamente un pulverizador de agitación utilizado para producir la tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico. Asimismo, las explicaciones que se dan a continuación no pretenden limitar la tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico descrito aquí.

30

35

Cuando se produce la tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico de acuerdo con la presente realización, primero se prepara una suspensión que es una sustancia precursora de la tinta pesando y mezclando los materiales descritos anteriormente.

A continuación, la suspensión se agita y los sólidos inorgánicos en la suspensión se pulverizan usando un pulverizador de agitación 100 como el que se muestra en la figura 1. Específicamente, se añaden perlas pulverizadoras (por ejemplo, perlas de circonia que tienen diámetros de 0,5 mm) a la suspensión, y la suspensión se suministra luego a un recipiente de agitación 120 desde un orificio de suministro 110. Un eje 134 que tiene una pluralidad de paletas de agitación 132 está alojado en el recipiente de agitación 120. Un motor (no mostrado) está unido a un extremo del eje 134, y al hacer que el eje 134 gire haciendo funcionar el motor, la suspensión se agita mientras se empuja hacia el lado aguas abajo en la dirección de alimentación A por la pluralidad de paletas de agitación 132. En el presente documento, los sólidos inorgánicos se pulverizan mediante las perlas pulverizadoras añadidas a la suspensión, y los sólidos inorgánicos finamente pulverizados se pueden dispersar.

Además, la suspensión empujada hacia el lado aguas abajo en la dirección de alimentación A pasa a través de un filtro 140. Debido a esta configuración, las perlas de pulverización y los sólidos inorgánicos que no han sido finamente particulados quedan atrapados por el filtro 140 y una tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico, en donde los sólidos inorgánicos se han dispersado ventajosamente en un estado finamente particulado, se descargan desde un orificio de descarga 150.

20

25

30

35

5

10

15

## <Método de impresión>

A continuación, se dará una explicación para dibujar una imagen en un sustrato cerámico usando la tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico de acuerdo con la presente realización.

La figura 2 es una vista general que ilustra esquemáticamente un ejemplo de un aparato de inyección de tinta. La figura 3 es una vista en sección transversal que ilustra esquemáticamente un cabezal de inyección de tinta del aparato de inyección de tinta mostrado en la figura 2.

La tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico de acuerdo con la presente realización se almacena en un cabezal de inyección de tinta 10 de un aparato de inyección de tinta 1 mostrado en la figura 2. Este aparato de inyección de tinta 1 está provisto de cuatro cabezales de inyección de tinta 10 y tintas de inyección de tinta para un sustrato cerámico que tiene cuatro colores diferentes, en concreto, negro (K), cian

(C), amarillo (Y) y magenta (M), se almacenan en estos cabezales de inyección de tinta 10. Además, los cabezales de inyección de tinta 10 están alojados dentro de un cartucho de impresión 40. Se inserta un eje de guía 20 en este cartucho de impresión 40, y el cartucho de impresión se mueve hacia delante y hacia atrás a lo largo de la dirección axial X del eje de guía 20. Aunque no se muestra en los dibujos, este aparato de inyección de tinta 1 está provisto de un medio móvil para mover el eje de guía 20 en una dirección Y perpendicular a la dirección axial del eje de guía. Debido a esta configuración, es posible descargar una tinta desde un cabezal de inyección de tinta 10 hacia una ubicación deseada en un sustrato cerámico W.

Además, un cabezal de inyección de tinta tipo piezoeléctrico tal como el que se muestra en la Fig. 3, por ejemplo, se puede usar como el cabezal de inyección de tinta 10 que se muestra en la figura 2. Una parte de almacenamiento 13 en la que se almacena una tinta en un receptáculo 12 se proporciona en este tipo de cabezal de inyección de tinta tipo piezoeléctrico 10, y la parte de almacenamiento 13 está conectada a una parte de descarga 16 a través de una trayectoria de alimentación de líquido 15. Una boquilla de descarga 17 que se ha abierto desde el receptáculo 12 está provista en esta parte de descarga 16, y un elemento piezoeléctrico 18 está dispuesto para oponerse a la boquilla de descarga 17. Además, haciendo que el elemento piezoeléctrico 18 vibre en este tipo de cabezal de inyección de tinta 10, la tinta en la parte de descarga 16 se descarga desde la boquilla de descarga 17 hacia el sustrato cerámico W (véase la figura 2).

Además, los medios de irradiación UV 30 están unidos al eje de guía 20 del aparato de inyección de tinta 1 que se muestra en la figura 2. Este medio de irradiación UV 30 está dispuesto para ser adyacente al cartucho de impresión 40, se mueve a medida que el cartucho de impresión 40 se mueve hacia delante y hacia atrás, e irradia el sustrato cerámico W con radiación ultravioleta. Debido a esta configuración, porque es posible curar la tinta inmediatamente después de depositarla sobre el sustrato cerámico W, incluso si la impresión se lleva a cabo en un sustrato cerámico W que tiene malas propiedades de absorción de agua, la tinta se puede fijar sobre el sustrato cerámico W a una profundidad suficiente sin desenfoque. Como resultado, un producto curado de la tinta de inyección (una capa impresa) se deposita en la superficie del sustrato cerámico.

A continuación, el sustrato cerámico W sobre el que se ha depositado este producto curado (capa impresa) se cuece bajo una condición por la cual la temperatura máxima de cocción se establece dentro del intervalo de 500°C a 1200°C (preferentemente 500°C

a 1000°C, y más preferentemente 600°C a 900°C). En el presente documento, debido a que un pigmento inorgánico que tiene una excelente resistencia al calor se usa como pigmento en la tinta de inyección para un sustrato cerámico de acuerdo con la presente realización, es posible evitar que el pigmento se decolore (descolore) mediante el tratamiento de cocción. Además, debido a que la proporción de monómeros monofuncionales en el monómero fotocurable es al menos de 90 % en masa, la relación en volumen de sólidos inorgánicos en relación con el volumen total de la tinta de inyección es del 10 % en volumen al 20 % en volumen, y la relación (compuesto de N-vinilo/componente de monómero) del contenido del compuesto de N-vinilo y el del componente de monómero fotocurable en la tinta de inyección de tinta es de 0,05 a 0,8 en términos de masa, el despegue de la capa impresa en la etapa de cocción inicial se elimina o se reduce y la imagen deseada se puede adornar de manera confiable en el sustrato cerámico.

Asimismo, en la explicación anterior relacionada con el método de impresión, el uso previsto de la tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico descrito aquí no está limitado.

Específicamente, en la explicación anterior, como ejemplo de un método de impresión se ha dado un método que incluye transferir una tinta directamente sobre una superficie de un sustrato cerámico y depositar una capa impresa (producto curado). Sin embargo, cuando se forma una capa impresa usando la tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico descrito aquí, no es necesario que la tinta se descargue necesariamente directamente sobre la superficie del sustrato cerámico. Por ejemplo, también es posible depositar la tinta en una lámina de transferencia prescrita para dibujar una imagen, y luego transferir la imagen dibujada en la lámina de transferencia a un sustrato cerámico. De esta forma, incluso si un sustrato cerámico está decorado con una lámina de transferencia, usando la tinta divulgada aquí, la tinta se puede fijar en el sustrato cerámico a una profundidad suficiente sin desenfoque, y la imagen deseada se puede imprimir con precisión.

<Método para producir un producto cerámico>

5

10

20

25

30

35

Las características descritas aquí pueden incluir la provisión de un método para producir un producto cerámico que tenga una parte decorativa. Es decir, se proporciona un método para producir un producto cerámico según las características divulgadas aquí, incluyendo el método las etapas para: depositar un producto curado de cualquiera de las tintas de inyección de tinta descritas aquí en una superficie de un sustrato cerámico; y cocer el producto curado depositado bajo una condición por la cual se establece una temperatura máxima de cocción dentro de un intervalo de 500°C a 1200°C. Este método de producción puede llevarse a cabo aplicando ventajosamente los detalles de cualquiera de los métodos de impresión descritos aquí. De acuerdo con este método de producción, un producto cerámico que tiene una parte decorativa que exhibe una excelente durabilidad puede proporcionarse de manera estable (con buena estabilidad de producción).

10

20

25

5

A continuación, se explicarán ejemplos experimentales relacionados con la presente invención, pero los ejemplos experimentales explicados a continuación de ninguna manera limitan la presente invención.

# 15 <Tinta de inyección de tinta>

Las tintas de inyección de tinta de los ejemplos 1 a 27 se prepararon mezclando un monómero fotocurable, un compuesto de N-vinilo, sólidos inorgánicos, un agente dispersante y un iniciador de fotopolimerización. El tipo y contenido (% en masa) del componente de monómero fotocurable utilizado, el tipo y contenido (% en masa) del compuesto de N-vinilo, el tipo y contenido (% en masa) de los sólidos inorgánicos, el tipo y contenido (% en masa) del agente dispersante y el tipo y contenido (% en masa) del iniciador de fotopolimerización en las tintas de inyección de tinta de estos ejemplos se resumen en la Tabla 1 y la Tabla 2. En el presente documento, las proporciones se muestran en función de que la cantidad total de la composición sea de 100 % en masa. Además, la proporción (% en masa) del monómero monofuncional en el componente de monómero, la relación de volumen (% en volumen) de sólidos inorgánicos con relación al volumen total de la tinta de inyección de tinta y la proporción de vidrio en los sólidos inorgánicos (% en masa) se resumen en la Tabla 1 y la Tabla 2.

30

35

Asimismo, en la Tabla 1 y la Tabla 2, "IBXA" es acrilato de isobornilo (disponible por parte de Osaka Organic Chemical Industry Ltd.), "BAZ" es acrilato de bencilo (disponible por parte de Osaka Organic Chemical Industry Ltd.), "CTFA" es acrilato formal de trimetilolpropano cíclico (disponible por parte de Osaka Organic Chemical Industry Ltd.), y "PHEA" es acrilato de fenoxietilo (disponible por parte de Osaka Organic Chemical Industry Ltd.), y todos estos son monómeros monofuncionales. "1,9-NDDA" es diacrilato

de 1,9-nonano diol (disponible por parte de Osaka Organic Chemical Industry Ltd.), que es un monómero difuncional. "TMP3A" es triacrilato de trimetilolpropano, que es un monómero trifuncional. "NVC" es N-vinilcaprolactama. El "vidrio A" es un vidrio de borosilicato (coeficiente de expansión térmica: 6,1×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, límite de elasticidad: 555°C), que se constituye a partir de la siguiente composición, expresada como relación molar en términos de óxidos: 54,8 % en moles de SiO<sub>2</sub>; 24,1 % en moles de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,7 % en moles de Li<sub>2</sub>O; 1,5 % en moles de K<sub>2</sub>O; 1,9 % en moles de Na<sub>2</sub>O; 8,1 % en moles de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,9 % en moles de ZrO<sub>2</sub>, considerándose que la cantidad total de vidrio es de 100 % en moles. "Magenta" es un material obtenido dispersando nanopartículas de Au (un agente colorante) en el vidrio, y el vidrio representa al menos el 95 % en masa de la composición del material. "Espinela negra" es un pigmento inorgánico negro, y aquí se usó espinela negra. El "amarillo de circón" es un pigmento inorgánico amarillo, y aquí se usó praseodimio de circón. El "circonio vanadio" es un pigmento inorgánico cian. "BYK2013" es un agente dispersante a base de amina (DISPERBYK-2013 disponible por parte de BYK Japan KK). "IQ907" es 2-metil-1-(4-metiltiofenil)-2-morfolinopropan-1ona (IIRGACURE 907 disponible por parte de Toyotsu Chemiplas Corporation), que es un iniciador de fotopolimerización a base de  $\alpha$ -aminoalquilfenona. Asimismo, la relación de volumen (% en volumen) de sólidos inorgánicos con relación al volumen total de la tinta de inyección de tinta se determinó convirtiendo el contenido de cada material en un volumen usando la gravedad específica del material en cuestión.

### <Pruebas de evaluación>

5

10

15

20

25

30

35

Se dibujó un patrón en una lámina de transferencia con cada una de las tintas de los ejemplos usando un aparato de inyección de tinta (una impresora de material DMP-2831 disponible por parte de Fujifilm Corporation), y la imagen dibujada en la lámina de transferencia se transfirió a una superficie de porcelana que comprende principalmente ceniza de hueso, caolín, feldespato, y similares. A continuación, la porcelana fue cocida a una temperatura de 850°C. La figura 4 muestra una fotografía tomada después de cocer una porcelana en la que se ha impreso una imagen usando la tinta del ejemplo 1, y la figura 5 muestra una fotografía tomada después de cocer una porcelana en la que se ha impreso una imagen usando la tinta del ejemplo 8.

Además, las evaluaciones se llevaron a cabo en presencia o ausencia de despegue de imágenes impresas en porcelana, valor de brillo y propiedades adhesivas. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y la Tabla 2. En las evaluaciones de "despegue

## ES 2 751 849 B2

de imagen" en la Tabla 1 y la Tabla 2, los casos en que la tinta no se descargó del cabezal de inyección de tinta y no se pudo imprimir una imagen se evaluaron como "impresión no disponible", los casos en que la imagen se despegó después de la cocción y se observó el doblez de la imagen se evaluaron como "malos", y los casos en que no se observó doblez de la imagen después de la cocción se evaluaron como "muy buenos". En las evaluaciones de "brillo", los casos en que una imagen no estaba satinada después de la cocción se evaluaron como "malos", los casos en que una imagen estaba ligeramente satinada después de la cocción se evaluaron como "buenos", y los casos en que una imagen estaba satinada después de la cocción se evaluaron como "muy buenos". En las evaluaciones de "propiedades adhesivas", los casos en que una imagen se despega completamente cuando se toca ligeramente con la mano después de la cocción se evaluaron como "malos", los casos en que una imagen no se despegó completamente, sino que se despegó parcialmente cuando se tocó con la mano después de la cocción, se evaluaron como "no malos", los casos en que una imagen no se despegó fácilmente cuando se tocó con la mano después de la cocción se evaluaron como "buenos", y los casos en que una imagen no se despegó incluso cuando se tocó con la mano y se frotó fuertemente después de la cocción se evaluaron como "muy buenos". Asimismo, "0,95 ≤"en la" relación de volumen de vidrio/sólidos inorgánicos" en la Tabla 1 significa al menos 0,95.

20

5

10

15

| _             |  |
|---------------|--|
| $\overline{}$ |  |
| <u>ത</u>      |  |
|               |  |
| ٠             |  |
| ! _           |  |

|                             |                    |         |                 |                   |             |         | ana              | _           |             |         |         |       |                 |         |         |         |
|-----------------------------|--------------------|---------|-----------------|-------------------|-------------|---------|------------------|-------------|-------------|---------|---------|-------|-----------------|---------|---------|---------|
|                             |                    | Ejemplo | Ejemplo Ejemplo | Ejemplo           | Ejemplo     | Ejemplo | Ejemplo          | Ejemplo     | Ejemplo     | Ejemplo | Ejemplo |       | Ejemplo Ejemplo | Ejemplo | Ejemplo | Ejemplo |
|                             |                    | 1       | 2               | 3                 | 4           | 5       | 9                | 7           | 80          | 6       | 10      | 11    | 12              | 13      | 14      | 15      |
|                             | IBXA               | c       | ć               | 0                 |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
|                             | (monofuncional)    | o,6     | 6,02            | 6,02              |             | 4,0     |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
|                             | BZA                |         |                 |                   |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
|                             | (monofuncional)    |         |                 |                   |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
| Componente de               | CTFA               |         |                 |                   |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
| monómero                    | (monofuncional)    |         |                 |                   |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
| fotocurable (% en           |                    |         |                 | 10,5              | 20,9        |         | 31,4             | 31,4        | 38,4        | 41,9    | 45,3    | 37,7  | 34,9            | 29,1    | 26,7    | 23,3    |
| masa)                       | (monotuncional)    |         |                 |                   |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
|                             | NDDA               | 37,2    | 20,9            | 10,5              | 20,9        | 33,5    | 10,5             |             | 3,5         |         |         |       |                 |         |         |         |
|                             | (diluffciolial)    |         |                 |                   |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
|                             | TMP3A              |         |                 |                   |             |         |                  | 10,5        |             |         |         |       |                 |         |         |         |
|                             |                    |         |                 |                   |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
| Compuesto de N-<br>vinilo   | NVC (% en<br>masa) |         | 4,7             | 4,7               | 4,7         | 4,7     | 4,7              | 4,7         | 4,7         | 4,7     | 1,2     | 2,6   | 11,6            | 17,4    | 19,8    | 23,3    |
|                             | Vidrio A           |         |                 |                   |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
|                             | Magenta            | 32.6    | 32.6            | 32.6              | 32.6        | 32.6    | 32.6             | 32.6        | 32.6        | 32.6    | 32.6    | 36.4  | 32.6            | 32.6    | 32.6    | 32.6    |
| Sólidos                     | Espinela negra     |         |                 |                   |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
| inorgánicos (% en           | ı                  |         |                 |                   |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
| masa)                       | amarilla           |         |                 |                   |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
|                             | Circonio           |         |                 |                   |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
|                             | vanadio            |         |                 |                   |             |         |                  |             |             |         |         |       |                 |         |         |         |
| Agente                      | BYK2013 (% en      | ,<br>0, | 8               | 28.6              | 18 6        | 200     | α                | 8           | 78.6        | 186     | 18.6    | 30.8  | 18.6            | 186     | 18.6    | 18.6    |
| dispersante                 | masa)              | 0,0     | 0,0             | 0,0               | 0,01        | 0,0     | 0,0              | 0,0         | 0,01        | 0,01    | 0,01    | 20,02 | 0,01            | 0,01    | 0,01    | 0,0     |
| Iniciador de                | IQ907 (% en        | 2.6     | 2.6             | 86                | 2.6         | 2.6     | 2.3              | 2.6         | 2.3         | 23      | 23      | 3 6   | 23              | 23      | 2.3     | 2.3     |
| fotopolimerización          | masa)              | 5,7     | 5,7             | 5,7               | 5,7         | J,      | ,<br>)           | ,<br>,      | 5,4         | ٥,1     | ٥,4     | 0,4   | 5,4             | 5,2     | J, 7    | ۷,      |
| Proporción de monómeros     | monómeros          | 20      | 70              | 75                | Ç           | S       | 75               | 7.5         | 6           | 0       | 001     | 001   | 001             | 5       | 0       | ç       |
| monofuncionales (% en masa) | s (% en masa)      | 2       | 3               | 2                 | 3           | 24      | 2                | 2           | 30          | 3       | 2       | 2     | 2               | 3       | 3       | 3       |
| Relación de contenido de    | ontenido de        | 0       | 7               | 7                 | ,           | ,       | ,                | ,           | ,           | 7       | 0.03    | 0.07  | 0 33            | 080     | 0.74    | 00      |
| componente de monómero/NVC  | nonómero/NVC       | 20,0    | -<br>-<br>-     | -<br>-<br>-<br>`c | -<br>-<br>- | -,<br>- | -<br>-<br>-<br>- | -<br>-<br>5 | -<br>-<br>- | -,-     | cu,u    | 70,0  | 00,0            | 00,0    | t.,0    | 0,-     |

|         | Ejemplo   | 15 | 16.2                           | 1 .                     | 0,95 ≤                     | oloM        | Maio   | OleM         | Naio      | Moloc       | Maias     |
|---------|---|----|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------|--------|--------------|-----------|-------------|-----------|
|         | Ejemplo Ejemplo   | 14 | 16.2                           |                         | 0,95 ≤                     | Muy         | pneno  | Muy          | ouenq     | Muy         | buenas    |
|         | Ejemplo   | 13 | 16.2                           | - 1                     | 0,95 ≤                     | Muy         | pneno  | Muy          | pneno     | Muy         | buenas    |
|         | Ejemplo Ejemplo Ejemplo Ejemplo Ejemplo Ejemplo Ejemplo | 12 | 16.2                           |                         | 0,95 ≤                     | Muy         | pneno  | Muy          | pneno     | Muy         | buenas    |
|         | Ejemplo   | 11 | 18.6                           | - ( - :                 | 0,95 ≤                     | Muy         | pneno  | Muy          | pneno     | Muy         | buenas    |
|         | Ejemplo   | 10 | 16.2                           |                         | 0,95 ≤                     | olcM        | Maio   | Malo         |           | Moloc       | Maias     |
|         | Ejemplo   | 6  | 16.2                           | 1                       | 0,95 ≤                     | Muy         | pneno  | Muy          | pneno     | Muy         | buenas    |
| Tabla 1 | Ejemplo   | 80 | 16.2                           |                         | 0,95 ≤                     | Muy         | pneno  | Muy          | pneno     | Muy         | buenas    |
|         | Ejemplo   | 7  | 16.2                           |                         | 0,95 ≤                     | OloM        | Maio   | Malo         |           | Moloc       | Maias     |
|         | Ejemplo   | 9  | 16.2                           |                         | 0,95 ≤                     | oloM        | Maio   | Och          | Maio      | Moloc       | Maias     |
|         | Ejemplo   | 2  | 16.2                           |                         | 0,95 ≤                     | OloM        | Maio   | OleM         | Maio      | Moloc       | Maias     |
|         | Ejemplo Ejemplo   | 4  | 16.2                           | 1                       | 0,95 ≤                     | OloM        | Maio   | OleM         | Maio      | Moloc       | Maias     |
|         | Ejemplo   | 8  | 16,2                           |                         | 0,95 ≤                     | OloM        | Maio   | OleM         | Maio      | Moloc       | Maias     |
|         | Ejemplo Ejemplo   | 2  | 16,2                           |                         | 0,95 < 0,95 <              | OloM        | Maio   | OleM         | Iviaio    | Moloc       |           |
|         | Ejemplo   | 1  | 16,2                           |                         | 0,95 ≤                     | OloM        | Maio   | OleM         | Maio      | Moloc       | Maias     |
|         |   |    | men de sólidos                 | % en masa)              | inorgánicos                | Despegue de | imagen | Brillo       |           | Propiedades | adhesivas |
|         |   |    | Relación de volumen de sólidos | inorgánicos (% en masa) | Vidrio/sólidos inorgánicos |             |        | Evaluaciones | Lyaldacio |             |           |

[Tabla 2]

| 1  |  |            |            |            |            | Tabla 2    |            |            |            |            |            |   |            |
|--|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---|------------|
|  |  | Ejemplo 16 | Ejemplo 17 | Ejemplo 18 | Ejemplo 19 | Ejemplo 20 | Ejemplo 21 | Ejemplo 22 | Ejemplo 23 | Ejemplo 24 | Ejemplo 25 | Ejemplo 16 Ejemplo 17 Ejemplo 18 Ejemplo 19 Ejemplo 20 Ejemplo 21 Ejemplo 22 Ejemplo 23 Ejemplo 24 Ejemplo 25 Ejemplo 26 Ejemplo 27 | Ejemplo 27 |
|  | IBXA   |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |   |            |
|  | (monofuncional)  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |   |            |
|  | BZA<br>(monofuncional)                                 | 23,6       | 19,9       | 16,8       | 19,2       | 19,3       | 19,2       | 12,9       | 12,9       | 12,5       | 12,5       | 11,7  | 11,7       |
| Componente de  | CTFA   |            |            |            |            |            |            |            | ,          |            |            |   |            |
| monómero   | (monofuncional)  |            |            |            |            |            |            | 14,0       | 14,0       | 13,6       | 13,6       | 12,8  | 12,8       |
| fotocurable (% en<br>masa)                             | PHEA (monofuncional)                                   | 26,1       | 22,0       | 18,6       | 21,2       | 21,3       | 21,2       | 14,1       | 14,1       | 13,8       | 13,8       | 12,9  | 12,9       |
|  | NDDA<br>(difuncional)                                  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |   |            |
|  | TMP3A<br>(trifuncional)                                |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |   |            |
| Compuesto de N-  |  | 9,2        | 7,8        | 6,6        | 7,5        | 7,5        | 7,5        | 8,4        | 8,4        | 8,2        | 8,2        | 7,7   | 7,7        |
|  | Vidrio A   | 11,7       | 19,8       | 25,1       | 21,4       | 23,9       | 11,7       | 17,9       | 17,9       | 8,2        | 8,2        |   |            |
|  | Magenta  |            |            |            |            |            |            |            |            |            |            |   |            |
| Solidos  | Espinela negra   | 6,7        | 13,8       | 18,8       | 6,3        | 6,5        | 19,0       |            |            |            |            |   |            |
| morganicos (% en<br>masa)                              | Circonita  |            |            |            |            |            |            | 14,3       |            | 25,9       |            | 38,3  |            |
|  | Circonio vanadio                                       |            |            |            |            |            |            |            | 14,3       |            | 25,9       |   | 38,3       |
| Agente<br>dispersante                                  | BYK2013 (% en<br>masa)                                 | 16,1       | 13,6       | 11,5       | 15,5       | 15,6       | 15,5       | 15,4       | 15,4       | 15,0       | 15,0       | 14,0  | 14,0       |
| Iniciador de<br>fotopolimerización                     | IQ907 (% en  | 3,7        | 3,1        | 2,6        | 0'9        | 6,0        | 0'9        | 2,9        | 2,9        | 2,9        | 2,9        | 2,7   | 2,7        |
| Proporción de monómeros<br>monofuncionales (% en masa) | Proporción de monómeros<br>onofuncionales (% en masa)  | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100        | 100   | 100        |
| Relación de componente de s                            | Relación de contenido de componente de monómero/NVC    | 0,19       | 0,19       | 0,19       | 0,19       | 0,19       | 0,19       | 0,20       | 0,20       | 0,20       | 0,20       | 0,20  | 0,20       |
| Relación de volumen de sóli<br>inorgánicos (% en masa) | Relación de volumen de sólidos inorgánicos (% en masa) | 9,8        | 15,0       | 21,4       | 13,9       | 15,5       | 13,9       | 13,1       | 13,1       | 11,7       | 11,7       | 11,7  | 11,7       |

|         | Ejemplo 16 Ejemplo 17 Ejemplo 18 Ejemplo 19 Ejemplo 20 Ejemplo 21 Ejemplo 22 Ejemplo 23 Ejemplo 24 Ejemplo 25 Ejemplo 26 Ejemplo 26 | 0,56 0,56 0,24 0,00 0,00   | nesión<br>no Muy buena Muy buena<br>ponible | y bueno Muy bueno Bueno Bueno Malo Malo             | Muy Muy Buenas Buenas No malas No malas |
|---------|---|----------------------------|---|---|---|
| Tabla 2 | jemplo 19 Ejemplo 20 Ejemplo 2  | 0,70 0,79 0,38             | Auy buena Muy buena Muy buen  | Muy bueno Muy bueno Bueno Muy bueno Muy bueno Bueno | Muy Muy Buenas                          |
|         | olo 17 Ejemplo 18 Ejem  | 0,57                       | lm<br>dis   | - ouer  |   |
|         | Ejemplo 16 Ejemp  | 0,55 0,59                  | Malo Muy bueno  | Malo Muy bu   | Malas hienas                            |
|         |   | inorgánicos                | Despegue de<br>imagen   | Brillo  | Propiedades                             |
|         |   | Vidrio/sólidos inorgánicos |   | Evaluaciones  |   |

Tal y como se muestra en la Tabla 1 y la Tabla 2, no se observó el doblez de la imagen después de la cocción y se obtuvieron buenos resultados en términos de despegue de la imagen en los Ejemplos 8, 9, 11 a 14, 17 y 19 a 27, en donde la proporción de monómeros monofuncionales en el monómero fotocurable era al menos de 90 % en masa, la relación de volumen de sólidos inorgánicos con relación al volumen total de la tinta de inyección de tinta fue de 10 % en volumen a 20 % en volumen, y la relación (compuesto de N-vinilo/componente de monómero) del contenido de un compuesto de N-vinilo y la del componente de monómero en la tinta de inyección de tinta era de 0,05 a 0,8 en términos de masa. De estos resultados, podría confirmarse que haciendo que la proporción de monómeros monofuncionales en el monómero fotocurable sea al menos de 90 % en masa, haciendo la relación de volumen de sólidos inorgánicos con respecto al volumen total de la tinta de inyección de tinta de 10 % en volumen a 20 % en volumen, y haciendo la relación (compuesto de N-vinilo/componente de monómero) del contenido de un compuesto de N-vinilo y el del componente de monómero en la tinta para inyección de tinta de 0,05 a 0,8 en términos de masa, es posible evitar el despegue de una capa impresa (parte decorativa) después de la cocción y fijar mejor la imagen deseada en un sustrato cerámico. Asimismo, Los ejemplos 8, 9, 11 a 14, 17 y 19 a 25, en los que la proporción de vidrio en los sólidos inorgánicos fue de al menos 20 % en masa, obtuvieron mejores resultados en términos de valor de brillo y propiedades adhesivas que los Ejemplos 26 y 27. Además, Los ejemplos 8, 9, 11 a 14, 17, 19, 20, 22 y 23, en los que la proporción de vidrio en los sólidos inorgánicos era al menos de 50 % en masa, lograron resultados aún mejores en términos de valor de brillo y propiedades adhesivas que los Ejemplos 21, 24 y 25.

Los ejemplos específicos de la presente invención se han explicado en detalle anteriormente, pero estos son meramente ejemplos y no limitan el alcance de las reivindicaciones. Las características descritas en las reivindicaciones pueden incluir aspectos obtenidos modificando o alterando de forma diversa los ejemplos específicos mostrados anteriormente.

30

35

5

10

15

20

25

## Aplicabilidad industrial

La presente invención puede proporcionar una tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico, permitiendo la tinta de inyección de tinta evitar que una capa impresa se despegue después de la cocción y permitiendo que la imagen deseada se fije mejor en un sustrato de cerámica.

#### REIVINDICACIONES

1. Una tinta de inyección de tinta utilizada para un sustrato cerámico que se ha de cocer, comprendiendo la tinta de inyección de tinta:

un sólido inorgánico, donde el sólido inorgánico incluye un pigmento inorgánico y un vidrio;

un componente de monómero fotocurable; y

un compuesto de N-vinilo que contiene un átomo de nitrógeno, en donde

el componente de monómero incluye un monómero monofuncional que tiene un grupo funcional en una molécula del mismo,

una proporción del monómero monofuncional en el componente de monómero es al menos de 90 % en masa,

una relación de volumen del sólido inorgánico con respecto a un volumen total de la tinta de inyección de tinta es de 10 % en volumen a 20 % en volumen, y

una relación entre un contenido del compuesto de N-vinilo y el del componente de monómero (compuesto de N-vinilo/componente de monómero) en la tinta de inyección de tinta es de 0,05 a 0,8 en términos de masa.

- La tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde una proporción del vidrio en el sólido inorgánico es al menos de 20 % en masa.
  - 3. La tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la proporción del vidrio en el sólido inorgánico es al menos de 50 % en masa.
  - 4. La tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el grupo funcional en el monómero monofuncional es un grupo (met)acriloilo.

30

25

5

10

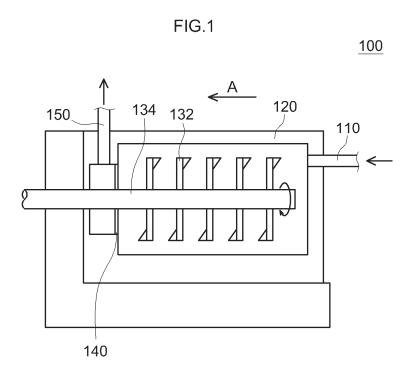
15

- 5. La tinta de inyección de tinta para un sustrato cerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el monómero monofuncional tiene un peso molecular de 100 a 300.
- 35 6. Un método para producir un producto cerámico que tiene una parte decorativa, comprendiendo el método las etapas de:

# ES 2 751 849 B2

depositar un producto curado de la tinta de inyección de tinta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 sobre una superficie de un sustrato cerámico, y

cocer el producto curado depositado en una condición por la cual se establece 5 una temperatura máxima de cocción dentro de un intervalo de 500°C a 1200°C.





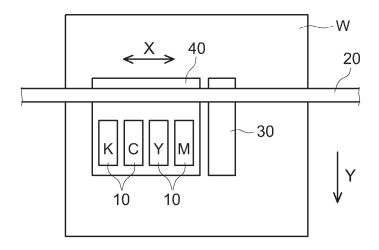


FIG.3

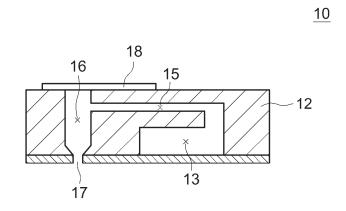


FIG.4

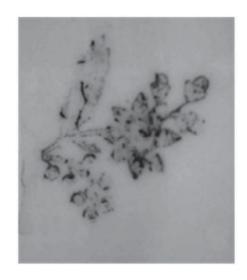


FIG.5

