



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112074491 A

(43) 申请公布日 2020.12.11

(21) 申请号 201980032318.9

(22) 申请日 2019.05.14

(30) 优先权数据

1870565 2018.05.15 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.11.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/062357 2019.05.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/219691 FR 2019.11.21

(71) 申请人 尤罗科拉公司

地址 法国蒂耶里堡

(72) 发明人 T·盖东 E·勒孔 C·塞梅

P·比拉托

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 段家荣 林毅斌

(51) Int.Cl.

G03C 10/00 (2006.01)

G03C 17/04 (2006.01)

G09D 11/38 (2006.01)

G03C 8/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

用于在矿物基材上喷墨打印的矿物油墨

(57) 摘要

本发明涉及一种用于在矿物基材上进行喷墨印刷的矿物油墨。矿物油墨包括：玻璃料，有机溶剂，分散剂，表面活性剂，和玻璃料在以下定义的重量范围内包含以下成分，以玻璃料的重量百分比表示： SiO_2 35至50% Al_2O_3 15至25% Li_2O 1.5至4% B_2O_3 22至32% Na_2O 0至2% K_2O 2至5% CaO 1至5% ZrO_2 1至4%。

1. 用于在矿物基材上喷墨打印的矿物油墨, 包含:

- 玻璃料,
- 有机溶剂,
- 分散剂, 以及
- 表面活性剂,

其特征在于, 玻璃料在以下定义的重量范围中包含以下成分, 以玻璃料的重量百分比表示:

- SiO₂ 35至 50%
- Al₂O₃ 15 至25%
- Li₂O 1.5 至4%
- B₂O₃ 22 至32%
- Na₂O 0 至2%
- K₂O 2至5%
- CaO 1 至5%
- ZrO₂ 1 至4%。

2. 根据权利要求1所述的矿物油墨, 其中其另外包含矿物颜料。

3. 根据权利要求1和2中任一项所述的矿物油墨, 其中所述玻璃料和所述矿物颜料的重量百分比的总和占所述矿物油墨的50-80重量%。

4. 根据权利要求2和3中任一项所述的矿物油墨, 其中所述玻璃料的重量百分比占所述玻璃料和所述矿物颜料的重量百分比之和的65重量%至90重量%。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的矿物油墨, 其中所述有机溶剂占所述有机溶剂、所述分散剂和所述表面活性剂的重量百分比之和的70-90重量%。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的矿物油墨, 其中所述有机溶剂是在环境温度下为液体的有机化合物或在环境温度下为液体的有机化合物的混合物, 其包含至少一种醇官能团。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的矿物油墨, 其中所述分散剂是包含至少一个酸官能团的共聚物或共聚物的混合物。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的矿物油墨, 其中所述表面活性剂是聚醚或聚醚的混合物。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的矿物油墨, 其中所述玻璃料与所述矿物颜料的混合物的粒度分布D90为1 μ m至2 μ m。

10. 用于制备矿物油墨的方法, 包括以下步骤:

a. 提供玻璃料, 玻璃料在以下定义的重量范围中包含以下成分, 以玻璃料的重量百分比表示:

- SiO₂ 35至50%
- Al₂O₃, 15至25%
- Li₂O 1.5至4%
- B₂O₃ 22至32%
- Na₂O 0至2%

- K₂O 2 至5%
 CaO 1 至5%
 ZrO₂ 1 至4%;
- b. 将玻璃料与矿物颜料混合;
- c. 向步骤(b)中获得的混合物中加入有机溶剂和分散剂;
- d. 将步骤(c)中获得的混合物进行再循环研磨,直到玻璃料和矿物颜料的混合物的粒度分布D90在1至2μm之间;
- e. 向步骤(d)中获得的研磨制剂中添加表面活性剂。
11. 制备搪瓷化玻璃陶瓷板的方法,包括以下步骤:
- a. 提供玻璃陶瓷母玻璃板;
- b. 通过根据权利要求1至9中任一项所述的矿物油墨的喷墨打印方法在母玻璃板的表面上沉积绿色搪瓷;
- c. 根据以下陶瓷化周期,对包含绿色搪瓷的玻璃陶瓷母玻璃板进行热处理:
- i. 在650°C至860°C之间成核,保持15分钟至4小时,
- ii. 在860°C至1100°C之间生长,保持10分钟至2小时。
12. 根据权利要求11所述的制备搪瓷化玻璃陶瓷板的方法,其中所述喷墨打印方法是按需滴落型喷墨打印方法。
13. 根据权利要求11和12中任一项所述的制备搪瓷化玻璃陶瓷板的方法,其中所述玻璃陶瓷母玻璃板由铝硅酸锂玻璃形成,所述铝硅酸锂玻璃在以下定义的重量范围中包含以下成分,以玻璃的重量百分比表示:

SiO ₂	52-75%,
Al ₂ O ₃	12-27%,
Li ₂ O	1.5-5.5%,
Na ₂ O	0-3%,
K ₂ O	0-3%,
CaO	0-5%,
MgO	0-5%,
SrO	0-5%,
BaO	0-5%,
ZnO	0-5%,
TiO ₂	1-6%,
ZrO ₂	0-3%,
P ₂ O ₅	0-8%

14. 搪瓷化玻璃陶瓷板,其能使用根据权利要求11至13中任一项所述的方法获得。
15. 烹饪设备,包括根据权利要求14所述的搪瓷化玻璃陶瓷板。

用于在矿物基材上喷墨打印的矿物油墨

[0001] 本发明涉及用于在矿物基材上进行喷墨打印的矿物油墨。本发明还涉及使用这种矿物油墨制备搪瓷化玻璃陶瓷板的方法。

[0002] 需要在少量生产的矿物基材(例如玻璃或玻璃陶瓷)上生产复杂的搪瓷装饰,要求新颖的搪瓷工艺,该工艺比目前基于丝网印刷方法的搪瓷工艺更具适应性。非接触式数字印刷技术可以满足这一需求。它们可以适应产品的几何约束以及技术难度较小的任何类型的装饰图案。

[0003] 与丝网印刷方法不同,它们不需要设计和制备特定于每种装饰图案且适合于必须在其上沉积搪瓷的基材形状的丝网。它们使得可以用可能不同的装饰更快地对大尺寸和/或可变尺寸的表面进行搪瓷化,例如在对厨房台面进行搪瓷化的情况下。它们提供了扩展的色域,可以借助减少的原色组(特别是通过四色方法)进行复制(reproduced)。因此,它们简化了丝网印刷方法需要不同丝网的各色装饰性搪瓷的沉积。它们还可以与数字图像处理设备连接,以便借助于用作模板的数字图像按需个性化装饰。

[0004] 在非接触式数字印刷方法中,喷墨打印方法特别适用于在任何类型的玻璃或玻璃陶瓷载体上搪瓷化复杂的装饰。喷墨打印方法有两个主要的技术变体:

- 一种同步技术变型,称为“连续喷射”,基于向基材连续喷射油墨滴的射出;
- 一种异步技术变型,称为“按需滴落”,基于喷射对于图案印刷是严格必需的墨滴的射出。

[0005] 在“连续喷射”变体中,墨滴是由来自加压孔口的喷射碎裂而产生的。液滴的大小主要取决于孔的直径和射流的速度。液滴一旦形成,就通过使用电极的感应带电,然后借助在放置在喷嘴出口处的偏转板(deflection plate)之间产生的电场,沿给定的方向偏转。

[0006] 在“按需滴落”变体中,存储油墨的存储器中的现有压力不足以克服表面张力。然后,油墨在存储器的孔口处形成凹凸的弯月面。可以通过静电提取或通过机械提取从存储器中提取油墨。在静电提取的情况下,在存储器的孔口和喷嘴之间施加静电场,以使弯月面的凸面变形。当静电力大于毛细管力时,一个或多个液滴从孔口中喷出,液滴的大小和数量取决于所施加的静电场的强度。在机械抽取的情况下,油墨存储器中的压力低于大气压。油墨在孔口形成的弯液面是凹的。存储器的体积的快速变化,例如在位移的作用下,借助于压电元件,构成存储器壁的元素(membrane)引起墨滴的排出。

[0007] 为丝网印刷方法生产的矿物浆料通常不能直接用于喷墨打印方法。通常基于树脂,特别是丙烯酸树脂和/或脂肪物质,例如植物油,它们太粘并且它们的表面张力太高。它们不适用于喷墨打印,特别是“按需滴落”喷墨打印。相反,矿物油墨通常不太适合丝网印刷方法。

[0008] 通过喷墨打印法将搪瓷沉积在玻璃或玻璃陶瓷产品的表面上,要求搪瓷以胶体悬浮液或细分的矿物固相在通常为有机液相中的分散体的形式制备。这种矿物油墨必须具有与喷墨打印方法兼容的密度,粘度和表面张力。这些参数的值取决于所使用的印刷设备,并确定获得的装饰图案的质量。

[0009] 胶体悬浮液的矿物固相通常包含玻璃料和任选的矿物颜料。构成矿物固相的晶粒

的尺寸通常是微米级的,甚至是亚微米级的。液相主要包含溶剂,通常为有机溶剂。溶剂的类型和量决定了矿物油墨的流变性,表面张力和干燥性能。还可以添加分散剂以防止固相的絮凝和/或沉淀,和还可以添加表面活性剂以调节矿物油墨的表面张力。

[0010] 在矿物基材上沉积后,将矿物油墨干燥,然后进行烧制热处理。油墨的干燥可以在环境温度下进行。干燥时间取决于沉积的油墨量。

[0011] 工业生产线有时可能包括干燥设备,以减少干燥时间并提高搪瓷零件的生产率。对于包括1000个打印喷嘴的喷墨打印设备,对流干燥设备通常是合适的。另一方面,当印刷喷嘴的数量较高时,例如2000个印刷喷嘴,可以借助于电磁辐射干燥装置,例如红外辐射干燥器,其干燥温度通常在100°C至150°C之间。

[0012] 为了耐用,搪瓷必须特别粘附在其上沉积有搪瓷的基材上,并承受在使用所述搪瓷的条件下可能遭受的机械和化学应力。

[0013] 然而,已经观察到通过喷墨打印沉积在矿物基材上的当前矿物油墨,所述矿物基材例如是陶瓷,玻璃或玻璃-陶瓷制成的板,在烹饪设备中或附近被用作工作或烹饪表面,不能获得对食品和洗涤剂有抵抗力的搪瓷。反复暴露于这些产品和加热循环的综合影响会导致其在中或长期内的降解。而且,这些矿物油墨不能承受在其制备过程中在其上沉积有这些矿物油墨的矿物基材可能经受的高温。特别是它们不能承受800°C以上的温度。这些搪瓷除了对基材的粘附性差之外,还具有与上述相同的缺点。

[0014] 本发明解决了这些问题。本发明涉及用于在矿物基材上喷墨打印的矿物油墨,包括:

- 玻璃料
- 有机溶剂,
- 分散剂,以及
- 表面活性剂,

其特征在于,玻璃料在以下定义的重量范围中包含以下成分,以玻璃料的重量百分比表示:

- SiO₂ 35至 50%
- Al₂O₃ 15 至25%
- Li₂O 1.5 至4%
- B₂O₃ 22 至32%
- Na₂O 0 至2%
- K₂O 2至5%
- CaO 1 至5%
- ZrO₂ 1 至4%。

[0015] 根据本发明的矿物油墨适合于通过喷墨打印法沉积在由玻璃,陶瓷和玻璃陶瓷制成的矿物基材上。

[0016] 根据本发明的矿物油墨的一个优点是,使得有可能创建原色组(sets of primary colors),当将原色组用于喷墨打印设备中时,能够实现扩展的色域(gamuts of colors)。然后可以借助本发明的矿物油墨通过选择合适的矿物颜料来配制每种原色。然后可以例如根据非限定性地通过根据四种原色CMYB(青色,品红色,黄色,黑色)的模型的四色方法或者

通过根据五种原色CMYBW(青色,洋红色,黄色,黑色,白色)的模型的五色组进行色域的产生。根据本发明的矿物油墨特别适合于原色模型,该原色模型能够获得各种水平的灰色。

[0017] 根据本发明的矿物油墨还具有与其矿物相和有机相之间的协同作用相关的其他优点。

[0018] 当根据本发明的矿物油墨用于喷墨打印方法时,与使用现有技术的油墨所获得的那些相比,有利地使得可以产生具有特别精细的图形元素的搪瓷图案。例如,根据本发明的矿物油墨使得可以产生宽度约为0.05mm的均匀线或直径约为0.05mm的均匀点。所获得的搪瓷质的厚度可以达到约1 μ m。

[0019] 在喷墨打印方法中,打印喷嘴可能会喷出不想要的墨滴,这些墨滴的大小取决于所用矿物油墨的成分。如果这些液滴太大,则会在印刷图案的图形元素之间形成次要的“结合”或“桥”,从而降低其美学效果,并在用于沉积的基材中引起局部微裂纹现象,从而降低搪瓷的耐用性和使用中的基材的耐用性。使用来自现有技术的矿物油墨,不需要的液滴的尺寸可能非常大,并引起数十微米的次要搪瓷结合的形成。根据本发明的油墨的另一个优点是,它限制了不希望的液滴的形成,并因此使得可以获得高清晰度的图案并限制局部微裂纹现象。

[0020] 调节有机溶剂,分散剂,表面活性剂和玻璃料的重量比,以使矿物油墨的性能适合于用于喷墨打印的装置。

[0021] 特别地,在25 $^{\circ}$ C下,表面张力优选在20至50mN \cdot m $^{-1}$ 之间,优选在25至32mN \cdot m $^{-1}$ 之间。

[0022] 矿物油墨具有剪切稀化性质,也称为剪切速率稀化性质,即粘度随剪切速率降低。在25 $^{\circ}$ C下的粘度为20至100mPa \cdot s,优选为20至30mPa \cdot s。

[0023] 矿物油墨中的玻璃料的重量分数有利地在50%至65%之间。有机溶剂优选占矿物油墨的有机溶剂,分散剂和表面活性剂的混合物重量的80重量%。可以根据所使用的喷墨打印装置的技术限制和生产限制来调整有机溶剂的类型和数量。

[0024] 可以在根据本发明的矿物油墨的干燥和烧制之后获得的搪瓷特别耐污染和抗机械应力例如金属摩擦。为了使用根据本发明的矿物油墨形成搪瓷,矿物油墨干燥的温度优选在25至150 $^{\circ}$ C之间。烧制热处理的温度优选等于650 $^{\circ}$ C或高于650 $^{\circ}$ C。优选地,温度将不超过1100 $^{\circ}$ C。高于此的话,搪瓷对矿物基材的粘附力可能不是最佳的。尤其是,这可能降低其抗机械应力(如磨损或摩擦)的能力。

[0025] 根据本发明的矿物油墨的一个特定的实施方案,有机溶剂有利地占有有机溶剂,分散剂和表面活性剂的重量百分比之和的70-90重量%。这样的溶剂量适用于大多数喷墨打印设备。

[0026] 有机溶剂可以是在环境温度下为液体的有机化合物或在环境温度下为液体的有机化合物的混合物,其包含至少一个醇官能团。

[0027] 包含醇官能团的有机化合物的选择取决于用于喷墨打印的方法和/或装置。如果矿物油墨在矿物基材上的沉积缓慢,则在方法和/或装置的操作压力和温度条件下,使用具有低饱和蒸气压的溶剂或溶剂混合物是有利的。换句话说,在标准温度和压力条件下,为了防止溶剂或溶剂混合物蒸发太快,其沸点可以更高。有机溶剂的非限制性实例是:亚甲基二醇,乙二醇,丙二醇,丁二醇,甲醇,乙醇,丙醇,丁醇,二醇醚,例如丙二醇甲醚或二丙二醇甲醚。

[0028] 分散剂优选为包含至少一个酸官能团的共聚物或共聚物的混合物。分散剂可以防止固相的絮凝和/或沉淀。其优选占有有机溶剂,分散剂和表面活性剂的重量百分比之和的3至7重量%,至多10重量%。包含一个或多个酸官能团的共聚物的烷基铵盐是分散剂的非限制性实例。

[0029] 表面活性剂优选是聚醚或聚醚的混合物。表面活性剂优选占有有机溶剂,分散剂和表面活性剂的重量百分比之和的0.05重量%至0.5重量%。

[0030] 根据本发明的矿物油墨可以在不添加着色剂矿物颜料的情况下使用。当不包含着色剂矿物颜料时,使用本发明的矿物油墨可获得的搪瓷的颜色取决于矿物油墨沉积其上的矿物基材的颜色。举例来说,在黑色或棕色的深色玻璃陶瓷板上,对于最终厚度约为2.8 μm 的搪瓷,可以使用CIE 1976 L * a * b *颜色空间表示的颜色参数是L * = 27.22, a * = 0.65, b * = -0.88, D65光源,和观察角为10°。

[0031] 在本发明的一个实施方案中,矿物油墨可另外包含矿物颜料,以使搪瓷染色或着色。矿物颜料可以调节矿物油墨和搪瓷的颜色。矿物颜料可以基于金属氧化物和/或金属或金属合金,其可以在矿物油墨的热处理期间氧化以形成搪瓷。矿物颜料的非限制性实例是氧化钛,氧化铈,氧化钴,氧化铁,氧化锆,氧化锰,尖晶石或掺杂的氧化铝。

[0032] 玻璃料和矿物颜料的重量百分比的总和有利地占矿物油墨的重量的50-80重量%。超过约80%,矿物油墨中的固体部分可能变得太大,并且成为通过喷墨打印使用矿物油墨的技术困难的来源。低于约50%,存在在通过喷墨打印沉积之后固体部分太分散在基材上的风险,并且获得的搪瓷不能均匀地分布在基材上。获得的搪瓷的颜色可能不均匀。

[0033] 优选地,玻璃料的重量百分比占玻璃料和矿物颜料的重量百分比之和的65重量%至90重量%。实验上已经观察到该值范围是获得具有令人满意的颜色的均匀搪瓷的最佳范围。小于65%的玻璃料的重量百分比可能导致搪瓷在基材上的不良粘附。所示的端值是指示性的。它们特别取决于矿物颜料提供的着色的强度或饱和度以及搪瓷所需的美学效果。

[0034] 在一个特定的实施方案中,玻璃料和矿物颜料的混合物的粒度分布的D90在1 μm 至2 μm 之间。D90是根据标准ISO 13320:2009通过激光粒度分析方法确定的粒度分布计算得出的。它对应于代表混合物颗粒总体积的90%的颗粒大小。换句话说,玻璃料和矿物颜料的混合物的颗粒体积的90%由尺寸在1 μm 至2 μm 之间的颗粒组成。

[0035] 用于在矿物基材上进行喷墨打印的矿物油墨可包含粘合剂或有机和/或无机粘合剂的混合物,这些粘合剂可用于维持矿物基材上沉积物的结构和形状,直至烧制后形成搪瓷。粘合剂的实例是有机溶胶-凝胶型粘合剂或丙烯酸树脂。

[0036] 在本发明的一个特定实施方案中,矿物油墨不包含这种有机和/或无机粘合剂。具体地,尽管不排除它可以包含它,但是本发明的矿物油墨不需要这种有机和/或无机粘合剂来形成具有精确轮廓且不变形的搪瓷。

[0037] 本发明还涉及一种用于制备矿物油墨的方法。该方法包括以下步骤:

a. 提供玻璃料,玻璃料在以下定义的重量范围中包含以下成分,以玻璃料的重量百分比表示:

SiO₂ 35至 50%

Al₂O₃, 15 至25%

Li₂O 1.5 至4%

B₂O₃ 22 至32%

Na₂O 0 至2%

K₂O 2 至5%

CaO 1 至5%

ZrO₂ 1 至4%;

b. 将玻璃料与矿物颜料混合;

c. 向步骤 (b) 中获得的混合物中加入有机溶剂和分散剂;

d. 将步骤 (c) 中获得的混合物进行再循环研磨, 直到玻璃料和矿物颜料的混合物的粒度分布的D90在1至2 μ m之间;

e. 向步骤 (d) 中获得的研磨制剂中添加表面活性剂。

[0038] 步骤 (a) 中提供的玻璃料通常根据现有技术中已知的玻璃产品制备方法获得。特别地, 可以通过水淬灭具有期望组成的液体硅酸盐来获得。这种液体硅酸盐通常是通过玻璃批料混合物的高温熔化而形成的。混合物的批料具有掺入玻璃料组成中的元素。它们的比例使得一旦混合物熔化, 熔融的硅酸盐就具有玻璃料所需的组成。

[0039] 根据本发明的矿物油墨特别适用于在玻璃陶瓷板上沉积装饰性搪瓷。玻璃陶瓷是包含无定型相的复合材料, 在无定型相中分散有结晶相或晶体。通常通过对玻璃(称为“母玻璃”)进行热处理来获得, 以便以受控的方式使其体积中结晶晶体。玻璃部分结晶的这种处理称为“陶瓷化处理”或简称为“陶瓷化”。玻璃-陶瓷的最终物理化学性质取决于母体玻璃的组成和陶瓷化处理。

[0040] 本发明的矿物油墨可以在陶瓷化处理之前通过喷墨打印直接沉积在玻璃陶瓷母玻璃板上。使用根据本发明的矿物油墨的玻璃-陶瓷板的制备方法不需要包括适合于由矿物油墨形成搪瓷的热处理步骤。从这个意义上讲, 本发明还涉及制备搪瓷化玻璃陶瓷板的方法, 该方法包括以下步骤:

a. 提供玻璃陶瓷母玻璃板;

b. 通过根据上述实施方案任一项所述的矿物油墨的喷墨打印方法在母玻璃板的表面上沉积绿色搪瓷;

c. 根据以下陶瓷化周期, 对包含绿色搪瓷的玻璃陶瓷母玻璃板进行热处理:

i. 在650 $^{\circ}$ C至860 $^{\circ}$ C的温度下成核, 保持15分钟至4小时,

ii. 在860 $^{\circ}$ C至1100 $^{\circ}$ C之间结晶生长, 保持10分钟至2小时。

[0041] 本发明的矿物油墨还可在干燥之前通过喷墨打印直接沉积在玻璃-陶瓷板上, 然后在约850 $^{\circ}$ C的温度下焙烧30分钟。在该实施方案中, 将干燥的矿物油墨暴露于低于上述方法的温度可以赋予搪瓷某些特定的性能, 特别是与颜色有关的那些。

[0042] 在根据本发明的使用矿物油墨制备搪瓷化玻璃陶瓷板的方法的一个实施方案中, 喷墨打印方法是按需滴落型喷墨打印方法。特别地, 矿物油墨适合于通过机械提取按需滴落型的喷墨打印方法。优选地, 使用压电元件进行机械提取, 该压电元件在电脉冲的作用下使构成在其中存储油墨的存储器的壁的元素(membrane)移位。

[0043] 作为非限制性实例, 用于制备搪瓷化玻璃-陶瓷板的方法的玻璃-陶瓷母玻璃板由铝硅酸锂玻璃形成, 所述铝硅酸锂玻璃在以下定义的重量范围中包含以下成分, 以玻璃的重量百分比表示:

SiO ₂	52-75%,
Al ₂ O ₃	12-27%,
Li ₂ O	1.5-5.5%,
Na ₂ O	0-3%,
K ₂ O	0-3%,
CaO	0-5%,
MgO	0-5%,
SrO	0-5%,
BaO	0-5%,
ZnO	0-5%,
TiO ₂	1-6%,
ZrO ₂	0-3%,
P ₂ O ₅	0-8%

[0044] 本发明的另一个主题是可以使用根据上述实施方案中的任一项的制备方法获得的搪瓷化玻璃陶瓷板。这种搪瓷板可以有利地用作烹饪设备的烹饪表面。具体地,由根据本发明的矿物油墨在其表面上形成的搪瓷特别适合于这种类型的应用。它们对金属摩擦,特别是对与锅的运动有关的金属摩擦具有很高的抵抗力,并且对于反复暴露于食品和加热循环也具有有利的化学和机械耐久性。从这个意义上讲,本发明还涉及烹饪设备,其包括通过根据上述实施方案中的任一项的搪瓷化玻璃陶瓷板的制备方法获得的搪瓷化玻璃陶瓷板。

[0045] 通过以下描述的实施例说明本发明的特征和优点。

[0046] 根据本发明的矿物油墨实施例E1的成分的性质和比例在下表1中给出。成分的比例表示为矿物油墨的重量百分比。

[0047] [表1]

组分	组合物	重量 (wt%)
玻璃料	玻璃料1 (Frit 1)	46.8
颜料	二氧化钛 (TiO ₂)	18.2
溶剂	1-甲氧基-2-丙醇	30.6
分散剂	包含酸基团的共聚物的烷基醇铵盐	4.0
表面活性剂	聚二甲基硅氧烷	0.4

[0048] 矿物油墨的固体成分占矿物油墨重量的65重量%。液体部分占矿物油墨重量的35重量%。

[0049] 玻璃料Frit 1的成分的性质和比例在下表2中给出。比例表示为玻璃料的重量百分比。

[0050] [表2]

组分	重量 (wt%)
SiO ₂	42.90
Al ₂ O ₃	18.50
Li ₂ O	2.10

B ₂ O ₃	27.00
Na ₂ O	0.90
K ₂ O	3.40
CaO	2.70
ZrO ₂	2.50

[0051] 实施例E1的矿物油墨是根据以下方案制备的：

- a. 提供玻璃料Frit 1,其通过淬灭可玻璃化的液体硅酸盐的混合物获得；
- b. 将玻璃料与矿物颜料混合；
- c. 将有机溶剂和分散剂加入到步骤(b)中获得的混合物中；
- d. 将步骤(c)中获得的混合物进行湿循环研磨,直到玻璃料和矿物颜料的混合物的粒度分布D90在1至2 μm 之间；
- e. 将表面活性剂添加到步骤(d)中获得的研磨的制剂中。

[0052] 实施例E1的矿物油墨的物理化学和流变性质示于下表3中。

[0053] 根据Wilhelmy和DuNoüy-Padday方法,使用Kibron EZPi张力计测量表面张力。根据Brookfield方法在两种剪切速率50 s^{-1} 和100 s^{-1} 下测量粘度。D90是根据标准ISO 13320:2009通过激光粒度分析方法确定的粒度分布计算得出的。

[0054] [表3]

表面张力 ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$), 于 22°C	D90 固相粒径 (μm)	粘度($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	
		剪切速率 50 s^{-1}	剪切速率 100 s^{-1}
25.5	1.1	27.4	26.3

[0055] 为了比较,重复了根据现有技术的两种矿物油墨A和B。下表4中指出了用于这两种油墨A和B的玻璃料的成分的性质和比例。比例表示为玻璃料的重量百分比。

[0056] [表4]

成分	重量(wt%)	
	A	B
SiO ₂	33.7	16.5
Al ₂ O ₃	2.9	2.2
Bi ₂ O ₃	56.6	80.2
Na ₂ O	3.3	0.4
ZnO	1.2	0.0
CaO	0.8	0.2
TiO ₂	1.6	0.4

[0057] 根据包括以下步骤的方法,分别使用矿物油墨E1,A和B制备了三个搪瓷化玻璃陶瓷板：

- a. 提供玻璃陶瓷母玻璃板；
- b. 通过逐滴喷墨打印矿物油墨的技术,将绿色搪瓷沉积在母玻璃板的表面上；
- c. 在环境温度下或借助于红外辐射干燥设备干燥搪瓷；
- d. 根据以下陶瓷化周期,对包含绿色搪瓷的玻璃陶瓷母玻璃板进行热处理：
 - i. 在650°C至860°C的温度下结晶成核,保持15分钟至4小时,

ii. 在860°C至1100°C之间结晶生长,保持10分钟至2小时。

[0058] 打印矿物油墨以形成随机弯曲突起的纹理。厚度在2 μm至3 μm之间随机变化,宽度在0.2 mm至1 mm之间随机变化。突起可以是点,线和/或曲线的形式。

[0059] 使用模拟(stimulate)在搪瓷板作为烹饪设备中的烹饪表面或工作表面的实际使用条件的方案中评估板的耐污染性及其清洁性。

[0060] 使用以下方案评价耐污染性。首先将搪瓷化玻璃陶瓷板插入烹饪设备中,在其中将其用作烹饪表面。将碎肉,鸡蛋,牛奶,糖,面粉,格鲁耶尔奶酪和番茄泥的混合物放在装有100毫升水的平底锅和玻璃陶瓷板的搪瓷区之间。混合物与搪瓷区接触。然后加热混合物,直到水从锅中蒸发为止,然后再加热10分钟,使其开始碳化并粘附在玻璃陶瓷板上。施加混合物和加热的步骤重复五次。根据以下级别的等级目视评估污染程度:

0:无污渍;

1:污渍少;

2:对比明显的污渍;

3:对比非常明显的污渍。

[0061] 这种污染程度也可以用以下总体指数表示:

[数学式1]

$$I_g = \frac{\sum_i^3 (i^2 Z_i) / 100}{3^2}$$

其中,i是污染程度,和Z_i是其中污染程度为i的表面的数量,以百分比表示。I_g污染程度越低,搪瓷的抗污染能力就越大。相反,I_g污染程度越高,搪瓷的抗污染性越低。

[0062] 根据以下级别的等级,用刮刀并使用专门设计用于清洁烹饪板并可商购的清洁剂清洁后,评估搪瓷的清洁性:

A:易于清洁;

B:更难清洗;

C:难以清洁。

[0063] 评估测试的结果归纳在下表中。

[0064] [表5]

矿物油墨	污染 & 清洁		
	污染程度	I _g	清洁程度
E1	1	<0.1	B
A	3	1	C
B	3	1	C

[0065] 表中的结果表明,使用根据本发明的矿物油墨获得的搪瓷比使用根据现有技术的矿物油墨获得的搪瓷更耐污染。使用根据本发明的矿物油墨E1获得的搪瓷几乎无污渍。其污染水平,I_g,小于0.1。搪瓷的表面很少被污渍覆盖。另一方面,使用根据现有技术的矿物油墨A和B获得的搪瓷具有更高的被污染水平。这些搪瓷的大部分表面都被明显的污渍覆盖。

[0066] 与使用矿物油墨A和B获得的搪瓷相比,使用根据本发明的矿物油墨E1获得的搪瓷也更易于清洁。

[0067] 还制备了包括通过丝网印刷沉积的搪瓷的搪瓷化玻璃-陶瓷板的对比例CE_{x1}，以比较可以使用根据本发明的矿物油墨获得的搪瓷与通过丝网印刷获得的搪瓷对金属摩擦的抵抗力。

[0068] 首先，制备用于丝网印刷的矿物浆料，其包括搪瓷粉末和基于松油的介质。搪瓷粉末由按重量计约70%的与本发明的矿物油墨所用的成分相同的玻璃料和按重量计约30%的基于铁，铬，镍，硅和钴的氧化物混合物的黑色矿物颜料组成。搪瓷粉末的粒径分布D₉₀在1μm至2μm之间。

[0069] 然后使用标准的丝网印刷方法将矿物浆料沉积在玻璃陶瓷母玻璃上。接下来，根据以下周期对组件进行热处理：

- i. 在650°C至860°C的温度下结晶成核，保持15分钟至4小时，
- ii. 在860°C至1100°C之间结晶生长，保持10分钟至2小时。

[0070] 还使用与实施例E1相同的方法制备了包含使用本发明的矿物油墨获得的搪瓷的搪瓷化玻璃陶瓷板的另一实施例E2。使用除了矿物颜料之外与实施例E1相同的矿物油墨，该矿物颜料被与对比例CE_{x1}搪瓷浆料相同的矿物颜料替代。

[0071] 根据以下方案对实施例E2和对比例CE_{x1}的两个玻璃-陶瓷板评估了搪瓷的抗金属摩擦性。首先，使用几种金属元件，例如硬币和金属和/或搪瓷锅，来回移动联系摩擦玻璃陶瓷板的搪瓷区的表面。然后使用专门设计用于清洁烹饪板并可商购的的各种清洁剂产品清洁表面。

[0072] 目视评估搪瓷表面的劣化程度，等级为0至20；0度对应于搪瓷表面的完全劣化，而20度对应于完全没有劣化。换句话说，程度越高，搪瓷对金属摩擦的抵抗力就越大。

[0073] 评估测试的结果归纳在下表6中。它们表明，与使用丝网印刷方法获得的搪瓷相比，使用根据本发明的矿物油墨E2所获得的相同搪瓷更耐金属摩擦。

[0074] [表6]

矿物油墨	金属摩擦
E2	15
CE _{x1}	12.5

[0075] 这些结果清楚地表明，根据本发明的矿物油墨使得能够形成对金属摩擦和污染具有抵抗力的搪瓷，并且其清洁性优于由用于现有技术丝网印刷的矿物油墨或搪瓷浆料获得的搪瓷。

[0076] 对于根据本发明的矿物油墨，评估了图案的图形元素的可达到尺寸对获得的搪瓷和基材的局部微裂纹现象的影响。表7对三个搪瓷化板的结果进行了分组，一个是根据本发明的矿物油墨，另两个是来自现有技术的矿物油墨。这两个板是根据与之前比较实施例所用的相同方案制备的。搪瓷图案是打印图像，由大理石花纹覆盖板的整个表面组成。

[0077] 图案的厚度是每种矿物油墨可达到的最小厚度。

[0078] 通过根据三点弯曲方法在板的搪瓷面延伸的情况下在搪瓷图案水平上的断裂强度(MOR)的测量来评估局部微裂纹现象。对于每个板测量10至20个样品。

[0079] [表7]

油墨	厚度(μm)	MOR (MPa)	MOR 标准偏差
E1	1.0	79	9

A	4.0	59	19
B	4.0	47	12

[0080] 用本发明的矿物油墨获得的MOR值明显高于用现有技术的油墨获得的MOR值。它还具有较低的标准偏差,这意味着MOR的值在整个图案中更为均匀。

[0081] 结果表明,与根据现有技术的油墨不同,借助于根据本发明的矿物油墨,可以获得具有高清晰度的图形元件。这种极大的清晰度有助于改善装饰的美学效果,并限制局部微裂纹现象,从而有助于提高搪瓷的耐用性和抗污性。