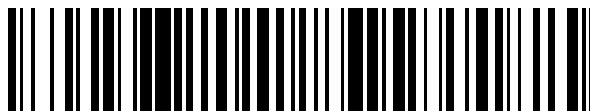


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 090**

21 Número de solicitud: 201331076

51 Int. Cl.:

B41M 1/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

16.07.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.02.2015

Fecha de la concesión:

18.11.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

25.11.2015

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070550

73 Titular/es:

**TORRECID, S.A (100.0%)
Ctra. Castellón s/n.
12110 Alcora (Castellón) ES**

72 Inventor/es:

**RUIZ VEGA, Óscar;
CONCEPCIÓN HEYDORN, Carlos;
CORTS RIPOLL, Juan Vicente y
SANMIGUEL ROCHE, Francisco**

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE IMPRESIÓN DIRECTA DESTINADO AL ESMALTADO Y DECORACIÓN**

57 Resumen:

Procedimiento de impresión directa destinado al esmaltado y decoración.

Procedimiento de impresión directa destinado al esmaltado y/o decoración sobre superficies en general (materiales cerámicos, vidrios o metales, entre otros), sometidas a un tratamiento térmico posterior a la impresión, que consiste en la transferencia, mediante el uso de un equipo de emisión de energía en forma de ondas electromagnéticas, preferentemente laser, de un esmalte/tinta desde un vehículo portador hasta la superficie de impresión sin que exista contacto entre el citado vehículo y la superficie de impresión. El tratamiento térmico, realizado a temperaturas superiores a 500 °C, es necesario para que el esmalte/tinta se adhiera al sustrato y se genere el efecto cerámico y/o cromático final.

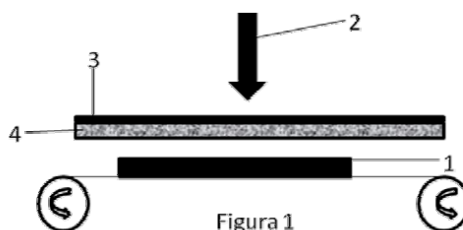


Figura 1

ES 2 529 090 B1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO DE IMPRESIÓN DIRECTA DESTINADO AL ESMALTADO Y DECORACIÓN

Objeto de la invención

- 5 Procedimiento de impresión directa destinado al esmaltado y/o decoración sobre superficies en general, sometidas a un tratamiento térmico posterior a la impresión, que consiste en la transferencia, mediante el uso de un equipo de emisión de energía en forma de ondas electromagnéticas, de un esmalte/tinta desde un vehículo portador hasta la superficie de impresión.
- 10 El tratamiento térmico es necesario para que el esmalte/tinta se adhiera al sustrato y se genere el efecto cerámico y/o cromático final. Para ello dicho tratamiento térmico se realiza a temperaturas superiores a 500 °C.

Descripción del estado de la técnica

- 15 En la actualidad, existen varios procesos de aplicación y diferentes composiciones para esmaltar y decorar superficies de cualquier tipo, tanto porosas como no porosas.
- La técnica de inyección de tinta se viene empleando desde hace años en el sector cerámico y del vidrio para imprimir motivos decorativos, habiendo sustituido
- 20 parcialmente a otras técnicas de decoración como la serigrafía, la huecografía, etc. Estas tintas para inyección se caracterizan por contener principalmente partículas de pigmentos inorgánicos que son las que aportan los colores y tonalidades necesarias y, opcionalmente, fritas que acompañan a los pigmentos cerámicos, tal y como se describe en las patentes US7976906, US6357868 y US5407474. Sin
- 25 embargo, la tecnología de inyección de tinta, con el fin de asegurar una correcta impresión, requiere que el tamaño de las partículas que componen las tintas sea submicrométrico, siendo muy aconsejable que no supere los 500 nanómetros. Esto supone una limitación, ya que no es posible conseguir una amplia e intensa gama cromática y de efectos cerámicos con partículas tan pequeñas.
- 30 Hoy en día se pretende también aprovechar la tecnología digital para el esmaltado de baldosas cerámicas. Así la solicitud de patente española P201231722 describe una serie de esmaltes que se aplican mediante la tecnología de inyección digital con cabezales que trabajan en el sistema Drop-on-Demand (DOD), enfocados a esmaltar baldosas cerámicas de grandes formatos que requieren una cantidad baja
- 35 de esmalte, por debajo de 200 g/m². En este caso la tecnología digital de inyección,

además de las limitaciones ya indicadas asociadas al tamaño de partícula que restringen las composiciones a emplear, presenta el inconveniente de que no es posible depositar elevados gramajes. Estos dos aspectos limitan las posibilidades de acabado de los productos cerámicos, impidiendo que se pueda conseguir toda la
5 gama y variedad actual, principalmente cuando se quiere conseguir productos con efectos cerámicos tales como metalizado, lustre o micas entre otros.

El término efecto cerámico en el contexto de la presente invención incluye cualquier efecto obtenido a partir de una mezcla de fritas o materias primas o pigmentos cerámicos o bien mezclas de ellos, que se somete a un tratamiento térmico bien
10 sea para conseguir superficies completamente recubiertas o bien zonas seleccionadas. Asimismo incluye los conceptos conocidos por cualquier experto en la materia como esmaltado, vidriado, vitrificado o similares.

Si bien la patente ES2386267 y la solicitud de patente P201330061 describen tintas esmaltes digitales y esmaltes digitales respectivamente, que permiten aplicar
15 gramajes elevados mediante tecnología digital de inyección, la calidad de imagen que se consigue no es lo suficientemente elevada para cumplir con los requerimientos que en este sentido se exigen en la mayoría de los productos del sector cerámico. En consecuencia, el ámbito de aplicación de ambas patentes queda restringido a productos cerámicos en los que no se requiere una elevada
20 calidad de imagen del esmalte depositado o simplemente se necesita depositar una capa continua de esmalte en toda la superficie.

Por otra parte, la patente US2005/0212888 describe un procedimiento de impresión de una composición con la ayuda de un equipo de emisión de ondas electromagnéticas, preferentemente láser, que provoca un cambio en volumen y/o
25 posición de la composición para impresión con la ayuda de cuerpos absorbedores de dicha radiación láser. Dicha patente US2005/0212888 divulga un procedimiento de impresión indirecto caracterizado por una doble transferencia de la composición de impresión, en primer lugar, desde el vehículo portador de dicha composición a un segundo vehículo portador, mediante un cambio de volumen y/o posición de la
30 composición, y en segundo lugar, desde éste último vehículo portador a la superficie de impresión mediante contacto. Este procedimiento es inviable en el sector cerámico puesto que es habitual el uso de sustratos con relieves más o menos pronunciados y por lo tanto, el esmaltado y/o decoración por contacto imposibilita acceder a las zonas profundas del relieve.

Además, la patente US2005/0212888 no describe en su procedimiento la distancia a la superficie de impresión, aspecto esencial en el esmaltado y la decoración de productos cerámicos y de vidrio, tanto para asegurar una buena calidad de imagen como para evitar el contacto entre el elemento impresor y el sustrato en cuestión
5 debido a las diferencias de espesor existentes entre diferentes piezas dentro del proceso productivo.

Para conseguir productos cerámicos y de vidrio de toda la gama cromática y efectos cerámicos que se utilizan en el sector, se requiere el uso de esmaltes/tintas con contenidos en sólidos por encima del 50% y con un tamaño de las partículas
10 que presenten un D90 de hasta 40 micrómetros, lo que da lugar a viscosidades superiores a los 500 cPs. La patente US2005/0212888 divulga una composición de impresión caracterizada por una viscosidad comprendida entre 0.05 y 0.5 Pas, o lo que es lo mismo, entre 50 y 500 cPs, lo que impide realizar la totalidad de la gama cromática y efectos cerámicos demandados por el sector.

15 Por su parte la patente US2012/0164777 describe una composición para impresión por láser de pistas conductoras, especialmente destinada para la producción de células solares y que se somete a un tratamiento térmico posterior una vez depositada sobre el sustrato, preferentemente semiconductor. Las fritas, materias primas y pigmentos empleados en el esmaltado y/o decoración de productos
20 cerámicos y de vidrio no están contemplados en esta patente. De hecho la composición de frita adecuada para la aplicación que se describe en la patente US2012/0164777 comprende especialmente Óxido de Bismuto, Óxido de Silicio y/o Óxido de Teluro. En este sentido, una composición de frita basada únicamente en uno o varios de estos tres óxidos, no es adecuada para desarrollar las propiedades
25 y acabados requeridos por el sector cerámico y del vidrio.

Finalmente, la patente US2012/0164777 recoge el uso de nanopartículas de Au, Ag, Pt, Pd, W, Ni, In, SnO₂, TiC y Ti₃N₄ así como compuestos organometálicos, preferentemente de Al, Bi, Zn, V, B y Si, como absorbedores del láser. A este respecto indicar que si bien en el sector cerámico y del vidrio se emplean
30 compuestos organometálicos en algunas composiciones especiales para conseguir efectos metálicos, tal y como se describe en la solicitud de patente española P201231372, éstas se caracterizan por emplear compuestos organometálicos de metales preciosos en vez de nanopartículas. Además, al margen de estas composiciones especiales que desarrollan el efecto metálico mencionado, las
35 nanopartículas descritas en la patente US2012/0164777 no se pueden utilizar en

una composición habitual para esmaltado y/o decoración ya que no aportan ningún efecto cerámico o de color de acuerdo con los requerimientos del sector cerámico.

El objeto de la presente invención cumple las siguientes características:

- 5 • Es un procedimiento de impresión destinado al esmaltado y/o decoración sobre superficies en general, sometidas a un tratamiento térmico posterior a la impresión, como puede ser el caso de materiales cerámicos, vidrio o metales, entre otros.
- 10 • Consiste en la transferencia de un esmalte/tinta para impresión desde un vehículo portador hasta la superficie de impresión mediante el empleo de un equipo de emisión de energía en forma de ondas electromagnéticas, preferentemente láser.
- Permite desarrollar una amplia e intensa gama cromática y de efectos cerámicos una vez sometidos los substratos esmaltados y/o decorados al tratamiento térmico correspondiente.
- 15 • Permite depositar el gramaje (entre 0-500 g/m²) de esmalte/tinta necesario para conseguir los acabados requeridos industrialmente, manteniendo la calidad de imagen exigida por el usuario final.
- Es posible aplicar esmalte/tinta tanto sobre superficies lisas como sobre superficies que presenten relieve.
- 20 • No es necesario el contacto entre el vehículo portador y la superficie de impresión

Descripción de la invención

25 La presente invención se refiere a un procedimiento de impresión directa destinado al esmaltado y/o decoración sobre superficies que se caracterizan porque se someten a un tratamiento térmico posterior a la impresión. En concreto, dicho proceso de impresión directa según la presente invención, consiste en la transferencia, mediante el uso de un equipo de emisión de energía en forma de ondas electromagnéticas, de un esmalte/tinta desde un vehículo portador hasta la superficie de impresión, sin que se produzca contacto entre el mencionado vehículo portador del esmalte/tinta y la superficie de impresión. Este hecho supone una gran ventaja puesto que es posible la aplicación de esmalte/tinta sobre cualquier tipo de superficie, como por ejemplo productos cerámicos y de vidrio, con independencia de que sean lisas o del tipo de relieve que presente dicha superficie.

30

Adicionalmente, la presente invención también contempla la ventaja de permitir depositar el esmalte/tinta tanto en zonas seleccionadas como en toda la superficie de impresión, como por ejemplo el esmaltado de baldosas cerámicas, depositando el gramaje requerido para conseguir los acabados habituales de los productos cerámicos, pudiendo abarcar un intervalo entre 0-500 g/m².

Un aspecto esencial en el esmaltado y/o decoración de productos cerámicos y de vidrio es la calidad de imagen. En este sentido, la presente invención establece una distancia máxima de impresión de 2,5 milímetros, ya que para distancias superiores se pierde precisión en la deposición del esmalte/tinta lo que proporciona imágenes borrosas y de mala calidad. Para evitar el contacto entre el elemento impresor y el soporte en cuestión debido a las diferencias de espesor que se producen entre diferentes piezas dentro del proceso productivo, es necesario que la distancia de impresión no sea inferior a los 500 micrómetros. Si se produjera el contacto anteriormente mencionado, se produciría un emborronamiento de la imagen impresa, perdiendo toda su calidad, con el consiguiente riesgo adicional de dañar partes del equipo de impresión.

La presente invención contempla la posibilidad de que la superficie de impresión se encuentre fija y se produzca un movimiento en un sistema de coordenadas X-Y-Z del sistema equipo de emisión de energía-vehículo portador-esmalte/tinta, realizando una impresión por multi-pasadas. También se contempla que sea el sistema equipo de emisión de energía-vehículo portador-esmalte/tinta el que se encuentre fijo y sea la superficie de impresión la que se desplaza con movimientos en un sistema de coordenadas X-Y-Z. De hecho, la invención preferente es que sean los sustratos a esmaltar/decorar los que se desplacen en un sistema de transporte convencional, siendo el sistema equipo de emisión de energía-vehículo portador-esmalte/tinta el que se encuentre fijo y en sentido transversal al de avance de los sustratos. De esta forma se consigue la productividad exigida industrialmente, llegando a velocidades del sistema de transporte de la superficie de impresión de hasta 70 m/min.

En otra realización, es el sistema equipo de emisión de energía-vehículo portador-esmalte/tinta el que se desplaza en los ejes Y-Z de un sistema de coordenadas X-Y-Z y las superficies se desplazan en el eje X de un sistema de coordenadas X-Y-Z. Los desplazamientos en un sistema de coordenadas X-Y-Z tanto del sistema equipo de emisión de energía-vehículo portador-esmalte/tinta como de la superficie de impresión tienen como finalidad, además de la impresión de la superficie, ajustarse

a las condiciones óptimas de impresión y permitir las operaciones de limpieza y mantenimiento generales.

La invención también contempla un ajuste del esmalte/tinta para conseguir una amplia e intensa gama cromática y de efectos cerámicos una vez sometidos los
5 substratos esmaltados y/o decorados al tratamiento térmico correspondiente. En este sentido, el esmalte/tinta según la invención se caracteriza por tener un contenido en sólidos entre el 50% y el 80%, preferentemente no inferior al 70%, y un tamaño de partícula que puede llegar a los 40 micrómetros (D90). El hecho de emplear los contenidos en sólidos y tamaños de partícula indicados anteriormente
10 da lugar a que los esmaltes/tintas específicos para esta aplicación presenten valores de viscosidad superiores a 500 cPs, pudiendo llegar hasta los 10.000 cPs.

De acuerdo con la presente invención, el esmalte y/o tinta comprende al menos una parte cerámica y/o cromática que es sólida a temperatura ambiente, al menos una sustancia absorbidora, también sólida a temperatura ambiente, y al menos una
15 parte líquida a temperatura ambiente.

La parte responsable de conferir el efecto cerámico y/o cromático está formada por partículas de fritas o materias primas o pigmentos cerámicos o bien mezcla de ellos. Concretamente las materias primas se seleccionan entre arenas, feldespatos, alúminas, arcillas, silicato de zirconio, óxido de zinc, dolomita, caolín, cuarzo,
20 carbonato de bario, mullita, wollastonita, óxido de estaño, nefelina, óxido de bismuto, productos borácicos, colemanita, carbonato de calcio, óxido de cerio, óxido de cobalto, óxido de cobre, óxido de hierro, fosfato de aluminio, carbonato de hierro, óxido de manganeso, fluoruro sódico, óxido de cromo, carbonato de estroncio, carbonato de litio, espodumeno, talco, óxido de magnesio, cristobalita, rutilo,
25 anatasa, vanadato de bismuto, óxido de vanadio, pentavanadato amónico o mezcla de los anteriores. Los pigmentos cerámicos se seleccionan entre óxidos sencillos, óxidos mixtos, estructuras cristalinas de cualquier estructura o composición química.

Con el fin de producir el cambio de volumen y/o posición del esmalte/tinta, es
30 necesario calentar la misma hasta formar una burbuja. Para ello se hace incidir sobre el esmalte/tinta una onda electromagnética, preferentemente un haz láser. Sin embargo, si únicamente se incide con la onda electromagnética, la energía y/o el tiempo requerido para la formación de la burbuja es muy elevado y además la energía se disipa a lo largo de un área muy amplia del esmalte/tinta. Con el fin de
35 evitar los problemas anteriormente descritos, el esmalte/tinta contiene uno o varios

elementos absorbedores que se caracterizan por absorber a la longitud de onda o intervalo de longitudes de onda que emite el equipo de emisión de energía. Por lo tanto, el absorbedor hace posible la formación de la burbuja empleando menos tiempo y/o energía así como generar el calor únicamente en zonas puntuales. De

5 acuerdo con la presente invención, el elemento absorbedor se caracteriza por encontrarse en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 10%.

En este sentido el elemento absorbedor puede ser un elemento adicional del esmalte/tinta o incluso alguno de los componentes de la parte responsable de generar el efecto cerámico y/o cromático como es el caso de fritas, materias primas y pigmentos cerámicos. Por lo tanto, el elemento absorbedor se selecciona entre
10 óxidos sencillos, óxidos mixtos, estructuras cristalinas de cualquier estructura o composición química, carbono, carburos, nitruros o bien mezcla de ellos.

Según la presente invención, la parte líquida se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso entre 20% y 50% y está formada por disolventes y/o aditivos.

15 Dentro de los disolventes, éstos pueden ser apolares o de polaridad baja, media o alta. De acuerdo con la presente invención, el disolvente apolar se selecciona entre hidrocarburos alifáticos lineales o ramificados, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos nafténicos, terpenos, aceites naturales o bien mezcla de ellos. Asimismo, el disolvente de polaridad baja o media o alta se selecciona entre
20 glicoles, éteres de glicol, ésteres de glicol, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, ácidos orgánicos, agua o bien mezcla de ellos.

Asimismo, la parte líquida puede contener distintos aditivos que cumplen diferentes funciones. Entre estos aditivos se diferencia ligantes, agentes dispersantes o hiperdispersantes, antisedimentantes tixotropantes, agentes de mojado o
25 humectantes, nivelantes, antiespumantes y conservantes.

El agente ligante facilita la cohesión entre las moléculas de los disolventes y las partículas sólidas y en los casos en los que se utiliza, se emplea en un porcentaje en peso del esmalte/tinta no superior al 10%. El agente ligante se selecciona entre derivados de celulosas, polímeros y copolímeros acrílicos, polivinilacrilatos,
30 polivinilalcohol, polivinilpirrolidonas, acetatos de polivinilo, poliamidas, poliuretano y sus derivados, resinas hidrocarbonadas, resinas de poliéster, resinas de colofonia, resinas maleicas, resinas de estireno, ésteres de colofonia, resinas fenólicas o bien mezclas de ellos.

El agente dispersante tiene como función evitar la aglomeración de las partículas y,
35 en los casos en los que se utiliza, se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje

en peso no superior al 5%. El agente dispersante se selecciona entre derivados de ácidos carboxílicos, derivados de polímeros acrílicos, fosfatos y sus derivados, silicatos y sus derivados, derivados de poliamida o polialquilaminas, derivados de poliéter con grupos amina, sales de alquilamina y ácido polimérico o bien mezclas
5 de ellos.

De acuerdo con la presente invención, el agente antisedimentante tixotropante dificulta la movilidad de las partículas sólidas evitando su sedimentación. Cuando es necesario, se emplea en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 2%. El agente antisedimentante tixotropante se selecciona entre derivados de
10 ácidos carboxílicos, derivados de polímeros acrílicos, fosfatos y sus derivados, silicatos y sus derivados, derivados de poliamida o polialquilaminas, derivados de poliéter con grupos amina, sales de alquilamina y ácido polimérico, sales de amina de ácido sulfónico, poliuretano modificado con urea, urea modificada o bien mezclas de ellos.

15 El agente de mojado o humectante modifica la tensión superficial del medio líquido favoreciendo de esa manera el mojado de la superficie de las partículas sólidas por parte del disolvente. Se puede encontrar en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 2% y se selecciona entre copolímeros de ácido carboxílico, poliésteres, sales de polialquilamonio de ácidos carboxílicos, derivados de poliéter y
20 polisiloxano o bien mezclas de ellos.

El agente nivelante se emplea fundamentalmente para aplicaciones sobre sustratos no porosos como es el caso del vidrio y su función consiste en disminuir la rugosidad de la aplicación. De acuerdo con la presente invención, el agente nivelante se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al
25 2%. El agente nivelante se selecciona entre polidimetilsiloxanos, polimetilalquilsiloxano, poliéter modificado con polimetilsiloxano o bien mezclas de ellos.

El agente antiespumante evita la formación de espuma y en los casos en los que se utiliza, se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje no superior al 2%. El
30 agente antiespumante se selecciona entre polisiloxanos y polisiloxano con poliéter o bien mezclas de ellos.

Finalmente en el esmalte/tinta también se puede emplear agentes que evitan el deterioro o la descomposición del medio líquido, conocidos por cualquier experto en la materia como bactericidas, fungicidas, conservantes o similares, pudiéndose
35 encontrar en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 2%. Como

agentes conservantes se pueden emplear isotiazolonas, carbendazimas, bronopoles u otros.

Descripción de las figuras

5

Para completar la descripción que se está realizando y con el objeto de ayudar a una mejor comprensión de sus características, se acompaña a la presente memoria descriptiva, varias figuras que representan distintos aspectos del procedimiento de impresión directa de acuerdo con la presente invención. Todas las figuras que se muestran constituyen ejemplos a título enunciativo y no limitativo.

10

Figura 1. Esquema general del procedimiento de impresión directa de acuerdo con la presente invención. El equipo de emisión de energía (2) incide sobre el esmalte/tinta (4) a través del vehículo portador (3) produciendo un cambio de volumen y/o posición en el esmalte/tinta (4) lo que da lugar a que se deposite sobre la superficie de impresión (1).

15

Figura 2. Esquema del procedimiento de impresión directa según la presente invención en el que se representa el cambio de volumen y/o posición del esmalte/tinta (4) desde el vehículo portador (3) hasta la superficie de impresión (1).

20

El esmalte/tinta (4) se puede depositar sobre ciertas zonas de la superficie de impresión (1), tal como se representa en la figura 2, o cubriendo toda la superficie de impresión (1).

Figura 3. Esquema del procedimiento de impresión directa en el que se representa el cambio de volumen y/o posición del esmalte/tinta (4) desde el vehículo portador (3) hasta una superficie de impresión con relieve (5). De acuerdo con la presente invención, durante este proceso de transferencia, la distancia entre el esmalte/tinta (4) y la superficie de impresión (5) no es menor de 500 micrómetros ni superior a 2,5 milímetros.

25

Figura 4. Esquema del procedimiento de impresión directa según la presente invención en el que se representa la variación de la altura de los substratos cerámicos (6 y 7) debido a las diferencias de espesor que se producen entre diferentes piezas dentro del proceso productivo.

30

Figura 5. Esquema del procedimiento de impresión directa según la presente invención en el que la superficie de impresión está fija y se produce el movimiento

en un sistema de coordenadas X-Y-Z del sistema láser-vehículo portador-esmalte/tinta.

- Figura 6.** Esquema del procedimiento de impresión directa según la presente invención en el que el sistema láser -vehículo portador- esmalte/tinta se encuentra fijo y la superficie de impresión se desplaza con movimientos en un sistema de coordenadas X-Y-Z.

Lista de las referencias en las figuras	
1	Superficie de impresión
2	Equipo de emisión de energía
3	Vehículo portador del esmalte/tinta
4	Esmalte/tinta
5	Superficie de impresión con relieve
6	Substrato cerámico 1.
7	Substrato cerámico 2 de mayor altura que el substrato cerámico 1.
8	Sistema equipo de emisión de energía-vehículo portador-esmalte/tinta con movimiento en un sistema de coordenadas X-Y-Z.
9	Soporte o bancada para fijar la superficie a esmaltar/decorar.
10	Sistema de transporte convencional de la superficie a esmaltar/decorar.

Formas preferentes de realización

- 10 Para completar la descripción que se está realizando y con el objeto de ayudar a una mejor comprensión de sus características, se acompaña a la presente memoria descriptiva, varios ejemplos de realización de esmalte/tinta para proporcionar diseños con efectos cerámicos y cromáticos, según la invención. En todos los casos se ha empleado un haz laser como equipo de emisión de energía.
- 15 Una forma preferente de realización de la presente invención se caracteriza por utilizar un haz láser como equipo de emisión de energía en forma de ondas electromagnéticas. De esta manera es posible incidir una elevada cantidad de energía en un área muy pequeña del esmalte/tinta con lo que se consigue generar gotas del orden de picolitros y por lo tanto, una alta calidad de la imagen impresa.

En este sentido se pueden emplear distintos tipos de láseres, como por ejemplo de CO₂, He-Ne, Nd-YAG entre otros. Los diferentes láseres se caracterizan, entre otros aspectos, por la longitud de onda o intervalo de longitud de onda en el que emite el haz de energía, como por ejemplo infrarrojo, ultravioleta, verde y rojo, entre otros, y por el modo de emisión de la energía, que puede ser continuo o pulsado. La selección del tipo de láser de acuerdo con la presente invención se realizará en función de la composición del esmalte/tinta a aplicar.

Todos los ejemplos de realización indicados lo son a título enunciativo y no limitativo.

10 Composiciones que proporcionan efectos cerámicos y sus propiedades

Los ejemplos 1, 2 y 3 corresponden a esmaltes que permiten obtener efectos cerámicos de la capa de vidriado según la invención. Concretamente el ejemplo 1 proporciona un esmalte de efecto brillante opaco, el ejemplo 2 proporciona un esmalte de efecto mate satinado y el ejemplo 3 un esmalte de efecto brillante coloreado.

El proceso de impresión de los ejemplos 1 a 3 se ha realizado de la siguiente manera. La superficie de impresión se desplaza en un sistema de transporte convencional mientras el sistema láser-vehículo portador-esmalte se encuentra fijo y en sentido transversal al de avance de dicha superficie a esmaltar. En este sentido, el sistema de transporte de las superficies a esmaltar puede llegar a velocidades de hasta 70 m/min. Cuando la superficie a esmaltar, que se encuentra en movimiento, llega al sistema láser-vehículo portador-esmalte, el láser emite un haz de energía que atraviesa el vehículo portador y llega al esmalte. La incidencia de dicho haz de energía sobre el esmalte se realiza siguiendo un patrón o diseño de manera que, cuando se produce el cambio de volumen y/o posición del esmalte en forma de burbujas, éstas se depositan a lo largo y ancho de la superficie a esmaltar de acuerdo con dicho patrón o diseño a medida que la superficie de impresión va avanzando, sin detenerse en ningún momento.

Agente/función	Componente	1	2	3
Frita 1	Óxidos de Si, Al, Zn, K, Ca, Zr,	47%-70%		42%-55%
Frita 2	Óxidos de Si, Zn, Ca		30%-45%	
Materia prima 1	SiO ₂	3%-10%		3%-10%

ES 2 529 090 B1

Agente/función	Componente	1	2	3
Materia prima 2	Feldespatos de Na		15%-20%	
Materia prima 3	Al ₂ O ₃		5%-10%	
Absorbedor	Grafito	<10%	<10%	<10%
Pigmento inorgánico	Azul- Estructura Espinela de Cobalto			5%-15%
Disolvente 1	Éter de glicol	20%-25%		5%-25%
Disolvente 2	Agua		20%-35%	
Ligante 1	Hidroxipropilcelulosa	<10%	<10%	<10%
Ligante 2	Copolimero carboximetilcelulosa-almidón	<10%		<10%
Dispersante 1	Copolímeros de ácidos carboxílicos	<5%	<5%	<5%
Dispersante 2	Derivado de polímero acrílico		<5%	
Antisedimentante tixotropante	Urea modificada	<2%	<2%	<2%
Humectante	Poliéter-polisiloxano	<2%	<2%	<2%
Conservante	Isotiazolonas	<2%	<2%	<2%
Viscosidad (cPs)		3000	5200	4000
% sólidos		>50%	>50%	>50%
D90 (micrómetros)		40	20	20
D50 (micrómetros)		20	10	10
Tipo de láser		Infrarrojo	Infrarrojo	Infrarrojo

Composiciones que proporcionan efectos cromáticos y sus propiedades

Los ejemplos 4 a 7 corresponden con tintas que permiten obtener efectos cromáticos según la invención.

El proceso de impresión de los ejemplos 4, 5 y 6 se ha realizado de la siguiente manera. La superficie de impresión se desplaza en un sistema de transporte convencional mientras el sistema láser-vehículo portador-tinta se encuentra fijo y en sentido transversal al de avance de dicha superficie a decorar. En este sentido, el sistema de transporte de las superficies a decorar puede llegar a velocidades de hasta 70 m/min. Cuando la superficie a decorar que se encuentra en movimiento llega al sistema láser-vehículo portador-tinta, el láser emite un haz de energía que atraviesa el vehículo portador y llega a la tinta. La incidencia de dicho haz de energía sobre la tinta se realiza siguiendo un patrón o diseño de manera que, cuando se produce el cambio de volumen y/o posición de la tinta en forma de burbujas, éstas se depositan a lo largo y ancho de la superficie a decorar de acuerdo con dicho patrón o diseño a medida que la superficie de impresión va avanzando, sin detenerse en ningún momento.

El procedimiento de impresión del ejemplo 7 ha consistido en primer lugar en colocar la superficie a decorar sobre un soporte o bancada con el objetivo de que permanezca inmóvil. Seguidamente el sistema láser-vehículo portador-tinta se coloca sobre la superficie de impresión y el láser comienza a emitir un haz de energía que atraviesa el vehículo portador y llega a la tinta. La incidencia del haz de energía sobre la tinta se realiza siguiendo un patrón o diseño de manera que, cuando se produce el cambio de volumen y/o posición de la tinta en forma de burbujas, éstas se depositan en la superficie a decorar según dicho patrón o diseño. Para depositar todo el diseño o patrón sobre la superficie de impresión, ésta permanece inmóvil y el sistema láser-vehículo portador-tinta se desplaza a lo largo y ancho de la superficie de impresión en las coordenadas X-Y-Z realizando una o varias pasadas sobre una misma zona.

Agente/función	Componente	4	5	6	7
Pigmento inorgánico 1/ Absorbedor	Amarillo – Estructura Silicato de Zr dopado con Praseodimio	70%-80%			
Pigmento	Negro-Óxido		75%-80%		

Agente/función	Componente	4	5	6	7
inorgánico 2	mixto de Fe-Co-Ni-Cr				
Pigmento inorgánico 3	Azul- Estructura Espinela de Cobalto			50%-65%	
Pigmento inorgánico 4	Pink - Estructura Casiterita				50%-65%
Absorbedor 1	Grafito		<10%	<5%	<10%
Absorbedor 2	Pr ₆ O ₁₁			<5%	
Disolvente 1	Éter de glicol	20%-45%	20%-45%		
Disolvente 2	Agua				25%-45%
Disolvente 3	Poliglicol			25%-50%	20%-25%
Dispersante 1	Copolímeros de ácidos carboxílicos	<5%	<5%	<5%	
Dispersante 2	Derivado de polímero acrílico				<5%
Ligante 1	Hidroxipropilc elulosa	<10%	<10%	<10%	
Ligante 2	Copolimero carboximetilce lulosa-almidon				<10%
Humectante	Polieter- polisiloxano	<2%	<2%	<2%	<2%
Antiespumante	Polimetilalcoxi silano				<2%
Antisedimentante tixotropante	Urea modificada	<2%	<2%	<2%	
Viscosidad (cPs)		4600	5100	5400	8000

Agente/función	Componente	4	5	6	7
% sólidos		>70%	>75%	>50%	>50%
D90 (micrómetros)		7	10	9	18
D50 (micrómetros)		4	6	5	10
Tipo de láser		Ultravioleta	Infrarrojo	Infrarrojo	Infrarrojo

Las características divulgadas en la descripción, las figuras y las reivindicaciones, pueden ser de importancia tanto por separado como en cualquier combinación para la puesta en marcha de la invención en sus diferentes formas de realización.

Reivindicaciones

- 5
1. Procedimiento de impresión directa destinado al esmaltado y/o decoración sobre superficies en general, sometidas a un tratamiento térmico posterior a la impresión, que consiste en la transferencia, mediante el uso de un láser como equipo de emisión de energía en forma de ondas electromagnéticas, de un esmalte/tinta desde un vehículo portador del elemento impresor hasta una superficie de impresión, **caracterizado** porque:
- 10
- La distancia entre el elemento impresor y la superficie de impresión es mayor de 500 micrómetros y menor de 2,5 milímetros.
 - La viscosidad del esmalte/tinta está comprendida entre 500 cPs y 10000 cPs.
- 15
2. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque las superficies de impresión son lisas.
3. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque las superficies de impresión presentan relieve.
4. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque las superficies son de materiales cerámicos y/o de vidrio.
- 20
5. Procedimiento de impresión de acuerdo con las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque deposita el esmalte/tinta en zonas seleccionadas de la superficie de impresión
6. Procedimiento de impresión de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque deposita el esmalte/tinta en toda la superficie de impresión.
- 25
7. Procedimiento de impresión de acuerdo con las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque deposita gramajes de esmalte/tinta de hasta 500 g/m²
8. Procedimiento de impresión de acuerdo con las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque las superficies se encuentran fijas y es el sistema comprendido por el equipo de emisión de energía-vehículo portador-esmalte/tinta el que se desplaza en un sistema de coordenadas X-Y-Z.
- 30
9. Procedimiento de impresión de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado** porque el sistema equipo de emisión de energía -vehículo portador-esmalte/tinta se encuentra fijo y son las superficies las que se

desplazan mediante un sistema de transporte en un sistema de coordenadas X-Y-Z.

- 5
10. Procedimiento de impresión de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque el sistema equipo de emisión de energía-vehículo portador-esmalte/tinta se desplaza en los ejes Y-Z de un sistema de coordenadas X-Y-Z y las superficies se desplazan mediante un sistema de transporte en el eje X de un sistema de coordenadas X-Y-Z.
- 10
11. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación anterior **caracterizado** porque se realiza a una velocidad del sistema de transporte de las superficies inferior a 70 m/min.
12. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el láser emite la luz láser a una determinada longitud de onda.
- 15
13. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el láser emite la luz láser en un intervalo de longitudes de onda.
- 20
14. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque el esmalte/tinta comprende:
- Al menos una parte sólida a temperatura ambiente, responsable de conferir el efecto cerámico y/o cromático correspondiente, que comprende al menos una sustancia sólida absorbadora de la energía emitida por el equipo de emisión de energía, que es seleccionada entre óxidos sencillos, óxidos mixtos, estructuras cristalinas de cualquier estructura o composición química, carbono, carburos, nitruros o bien
 - 25 mezcla de ellos, para transformar dicha energía en calor y provocar el cambio de volumen y/o posición del esmalte/tinta, y
 - Al menos una parte líquida a temperatura ambiente.
- 30
15. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado** porque la parte sólida se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso entre el 50% y el 80%.
16. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado** porque la parte sólida del esmalte/tinta se caracteriza por tener un tamaño de partícula D90 que puede llegar a los 40 micrómetros.

17. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado** porque la sustancia absorbidora se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje no superior al 10%.
- 5 18. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado** porque la parte líquida se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso entre el 20% y el 50%.
- 10 19. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado** porque la parte líquida comprende al menos un agente ligante que se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 10%.
- 15 20. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado** porque la parte líquida comprende al menos un agente dispersante que se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 5%.
- 20 21. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado** porque la parte líquida comprende al menos un agente antisedimentante tixotropante que se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 2%.
- 25 22. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado** porque la parte líquida comprende al menos un agente humectante que se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 2%.
- 30 23. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado** porque la parte líquida comprende al menos un agente nivelante que se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 2%.
- 35 24. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado** porque la parte líquida comprende al menos un agente antiespumante que se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 2%.
25. Procedimiento de impresión de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado** porque la parte líquida comprende al menos un esmalte/tinta que contiene conservantes en un porcentaje en peso no superior al 2%.

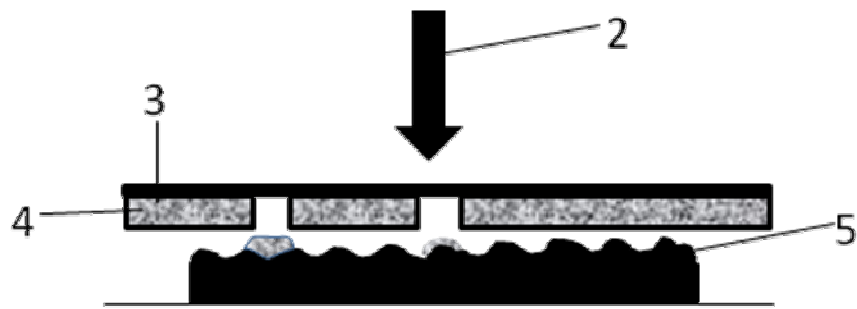
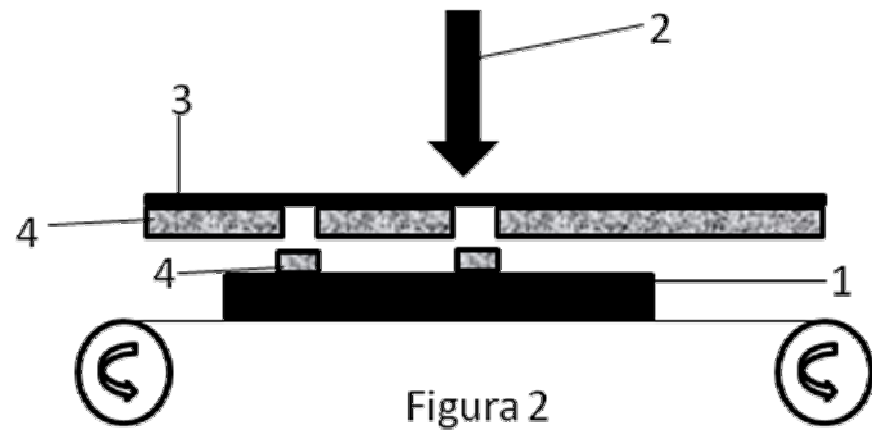
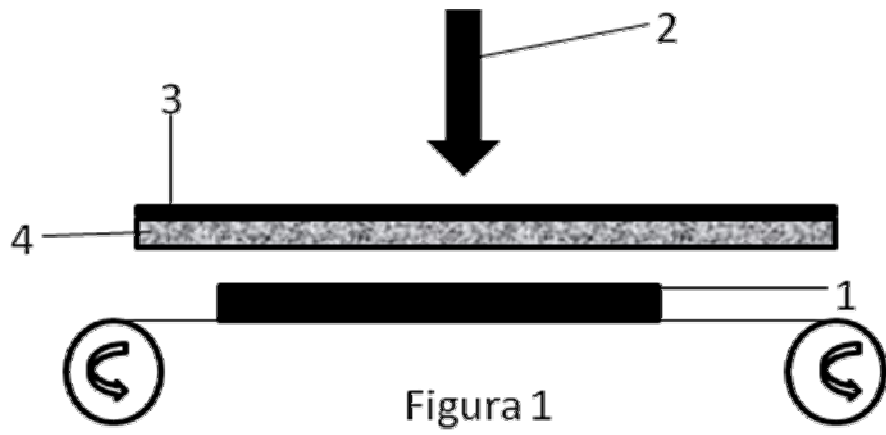


Figura 3

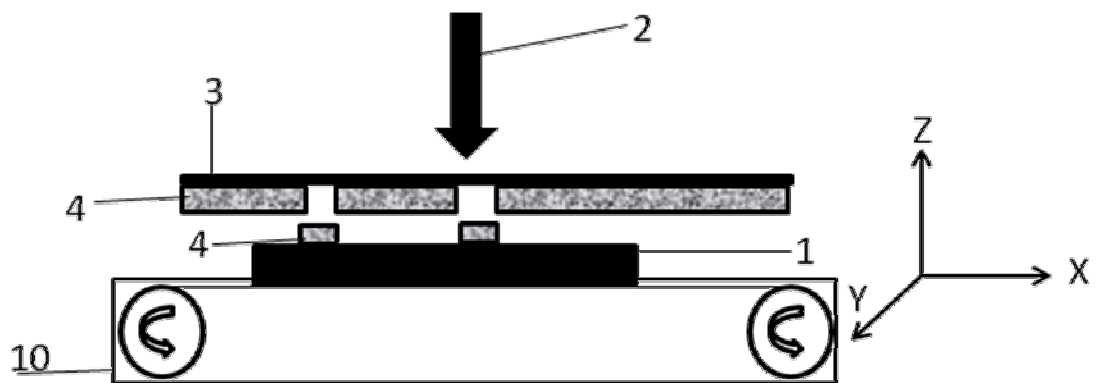
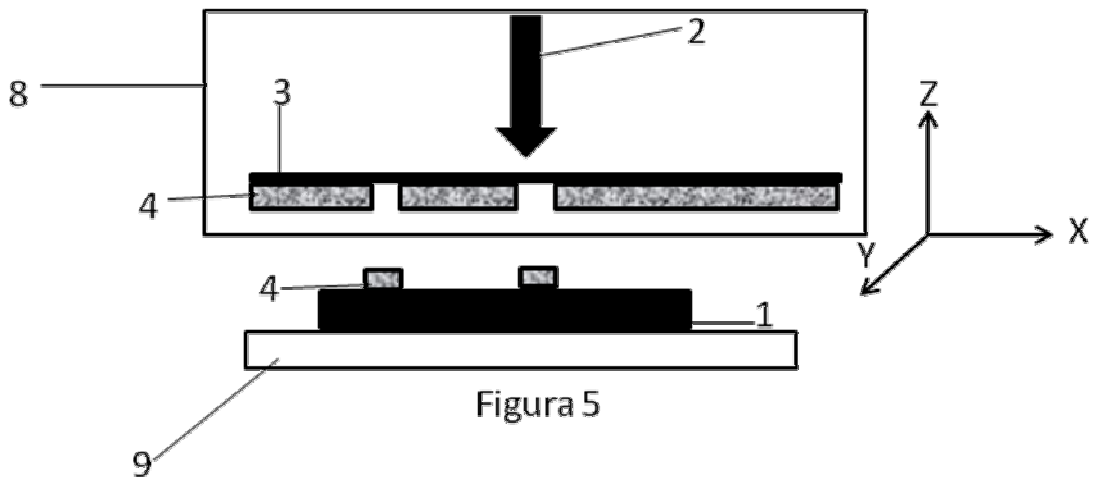
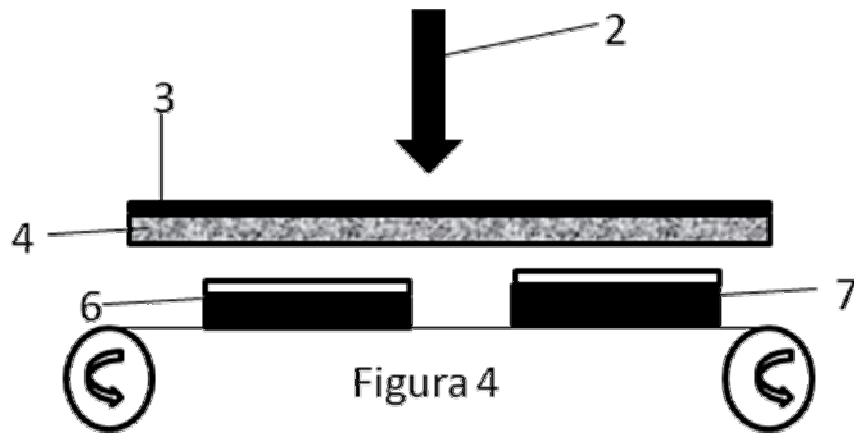


Figura 6