

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 771 149**

51 Int. Cl.:

**B41M 1/42** (2006.01)

**B41M 5/382** (2006.01)

**B41M 5/00** (2006.01)

**B41M 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.07.2014 PCT/ES2014/070550**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15007936**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2014 E 14826635 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020 EP 3023256**

54 Título: **Método de impresión directa para esmaltar y decorar**

30 Prioridad:

**16.07.2013 ES 201331076**

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

**06.07.2020**

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**

ES 2 771 149 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Método de impresión directa para esmaltar y decorar

**5 Objeto de la invención**

Método de impresión directa para esmaltar y/o decorar sobre superficies en general, sometidas a un tratamiento térmico posterior a la impresión, que consiste en la transferencia de un esmalte/tinta, mediante el uso de un dispositivo de emisión de energía en forma de ondas electromagnéticas, desde un vehículo portador hasta la superficie de impresión.

El tratamiento térmico es necesario para que el esmalte/tinta se adhiera al sustrato, produciendo el efecto cerámico y/o cromático final. Para ello, dicho tratamiento térmico se realiza a temperaturas superiores a 500 °C.

**15 Descripción del estado de la técnica**

En la actualidad, existen varios procedimientos 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 ha usado durante años en la industria cerámica y del vidrio para imprimir motivos decorativos, habiendo sustituido parcialmente a otras técnicas de decoración como la serigrafía, el huecograbado, etc.

Estas tintas de inyección se caracterizan por contener principalmente partículas de pigmentos inorgánicos, que proporcionan los colores y tonos necesarios y, opcionalmente, fritas que acompañan a los pigmentos cerámicos, tal y como se da a conocer en las patentes US7976906, US6357868 y US5407474. Sin 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 gama amplia e intensa de efectos cromáticos y cerámicos con partículas tan pequeñas.

Hoy en día, el objetivo también incluye aprovechar la tecnología digital para esmaltar azulejos cerámicos. Así, la solicitud de patente EP2918560A1 (solicitud de patente española P201231722) da a conocer una serie de esmaltes que se aplican mediante la tecnología de inyección digital usando cabezales de impresión basados en el sistema Drop-on-Demand (DOD), destinados a esmaltar azulejos cerámicos grandes que requieren una cantidad baja de esmalte, menos de 200 g/m<sup>2</sup>. En este caso, la tecnología de inyección digital, además de las limitaciones mencionadas anteriormente en cuanto al tamaño de partícula que restringen las composiciones que van a usarse, presenta el inconveniente de que no es posible depositar pesos elevados. Estos dos aspectos limitan las posibilidades de acabado de los productos que tienen efectos cerámicos, impidiendo que se pueda conseguir toda la gama y variedad actual, principalmente cuando se quiere obtener productos que tienen efectos cerámicos tales como, entre otros, metalizado, lustre o mica.

En el contexto de la presente invención, el término “efecto cerámico” incluye cualquier efecto obtenido de una mezcla de fritas o materias primas o pigmentos cerámicos o una combinación de los mismos, que se somete a un tratamiento térmico bien sea para obtener superficies completamente recubiertas o bien zonas seleccionadas. Asimismo, incluye los conceptos conocidos por cualquier experto en la técnica tales como esmaltado, vidriado, vitrificado o similares.

Aunque la patente ES2386267 y la solicitud de patente EP2947057A1 (solicitud de patente española P201330061) dan a conocer tintas de esmaltes digitales y esmaltes digitales, respectivamente, que permiten aplicar pesos elevados usando tecnología de inyección digital, la calidad de imagen conseguida no es lo suficientemente alta como para cumplir con los requisitos requeridos en este sentido por la mayoría de los productos de la industria cerámica. En consecuencia, el ámbito de aplicación de ambas patentes está limitado a productos cerámicos en los que no se requiere una alta calidad de imagen del esmalte depositado o simplemente se requiere depositar una capa continua de esmalte en toda la superficie.

Además, la patente US2005/0212888 da a conocer un método para imprimir una composición con la ayuda de un dispositivo de emisión de ondas electromagnéticas, preferentemente láser, que provoca un cambio en el volumen y/o la posición de la composición para impresión con la ayuda de cuerpos absorbedores de dicha radiación láser. Dicha patente US2005/0212888 da a conocer un método de impresión indirecta caracterizado por una doble transferencia de la composición de impresión, en primer lugar, desde el vehículo portador de dicha composición hasta un segundo vehículo portador, mediante un cambio de volumen y/o posición de la composición y, en segundo lugar, desde el último vehículo portador hasta la superficie de impresión mediante contacto. Este método es inviable en la industria cerámica, puesto que es habitual el uso de sustratos que tienen relieves más o menos pronunciados

y, por tanto, el esmaltado y/o decoración por contacto imposibilita acceder a las zonas profundas del relieve.

Además, la patente US2005/0212888 no da a conocer la distancia a la superficie de impresión en su método, un 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 de impresión y el sustrato en cuestión debido a las diferencias de grosor entre diferentes partes dentro del procedimiento de producción.

Para conseguir productos cerámicos y de vidrio en toda la gama cromática y efectos cerámicos usados en la industria, se requiere el uso de esmaltes/tintas con contenidos sólidos superiores al 50% y con un tamaño de partícula que tenga un D90 de hasta 40 micrómetros, lo que provoca viscosidades superiores a 0,5 Pa·s (500 cPs). La patente US2005/0212888 da a conocer una composición de impresión caracterizada por una viscosidad comprendida entre 0,05 y 0,5 Pa·s o, dicho de otro modo, entre 50 y 500 cPs, lo que impide realizar toda la gama cromática y efectos cerámicos demandados por la industria.

La patente US2012/0164777 da a conocer 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 a ser depositada sobre el sustrato, preferentemente semiconductor. Las fritas, materias primas y pigmentos usados en el esmaltado y/o decoración de productos cerámicos y de vidrio no están contemplados en esta patente. De hecho la composición de frita adecuada para la aplicación dada a conocer en la patente US2012/0164777 comprende especialmente óxido de bismuto, óxido de silicio y/o óxido de telurio. En este sentido, no es adecuada para desarrollar las propiedades y acabados requeridos por la industria cerámica y del vidrio.

La patente US2012/0164777 da a conocer el uso de nanopartículas de Au, Ag, Pt, Pd, W, Ni, In, SnO<sub>2</sub>, TiC y Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub> así como compuestos organometálicos, preferentemente de Al, Bi, Zn, V, B y Si, como absorbedores del láser. En este sentido, debe observarse que aunque se usan compuestos organometálicos en algunas composiciones especiales para conseguir efectos metálicos en la industria cerámica y del vidrio, tal y como se da a conocer en la solicitud de patente EP2894204A1 (solicitud de patente española P201231372), estas se caracterizan porque usan compuestos organometálicos de metales preciosos en vez de nanopartículas. Además, al margen de estas composiciones especiales que desarrollan el efecto metálico mencionado anteriormente, las nanopartículas descritas en la patente US2012/0164777 no se pueden usar en una composición habitual para esmaltado y/o decoración ya que no aportan ningún efecto cerámico o cromático según los requisitos de la industria cerámica.

El documento US 2011/292159 A1 da a conocer una máquina de impresión, que comprende un vehículo flexible que está recubierto con una tinta que va a imprimirse, y para un dispositivo para introducir energía en la tinta. La energía que se usa para evaporar la tinta y transferirla al sustrato que va a imprimirse es preferentemente un láser y, según el documento US 2011/292159 A1, el sustrato no está sometido a tratamiento térmico a temperaturas superiores a 500°C después de la impresión.

El documento EP 2 045 091 A2 proporciona una disposición y un método para marcar la superficie de un sustrato transparente mediante un método de transferencia de láser. En una realización preferida, el material de marcado se aplica directamente a la superficie que va a marcarse y se prensa preferentemente contra esta. En otra realización, la distancia entre el material de recubrimiento del portador y la superficie del sustrato que va a grabarse es de al menos 0,05 mm, en particular al menos 0,1 mm y como máximo 0,5 mm. Las distancias que no evitan el contacto entre el elemento de impresión y el sustrato en un método de impresión directa para esmaltar y/o decorar superficies en general.

El documento DE 196 37 255 C1 da a conocer un método para el impacto directo con un láser sobre un sustrato. No se hace referencia a la aplicación de un esmalte/tinta sobre un sustrato.

El documento US 5 021 808 A se refiere a la impresión de papel, así que no forma parte del conocimiento general en la materia para la decoración de sustratos sometidos a un tratamiento térmico a temperaturas por encima de 500 ° C.

Finalmente, en el documento EP 0 483 782 el sustrato tampoco está sometido a tratamiento térmico a temperaturas superiores a 500°C después de la transferencia de compuesto organometálico.

El objeto de la presente invención cumple las siguientes características:

- Es un método 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, de vidrio o metálicos, entre otros.
- Consiste en la transferencia de un esmalte/tinta para impresión desde un vehículo portador hasta la superficie de impresión mediante el uso de un dispositivo de emisión de energía en forma de ondas

electromagnéticas, preferentemente láser.

- Permite desarrollar una amplia e intensa gama cromática y efectos cerámicos una vez sometidos los sustratos esmaltados y/o decorados al tratamiento térmico correspondiente.
- Permite depositar el peso (entre 0 y 500 g/m<sup>2</sup>) de esmalte/tinta necesario para conseguir los acabados requeridos industrialmente, manteniendo la calidad de imagen requerida por el usuario final.
- Es posible aplicar esmalte/tinta sobre superficies tanto lisas como en relieve.
- No se requiere contacto entre el vehículo portador y la superficie de impresión.

### Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un método de impresión directa destinado al esmaltado y/o decoración sobre superficies caracterizadas porque se someten a tratamiento térmico posterior a la impresión. Específicamente, dicho método de impresión directa según la presente invención consiste en la transferencia de un esmalte/tinta, mediante el uso de un dispositivo de emisión de energía en forma de ondas electromagnéticas, preferentemente láser, desde un vehículo portador hasta la superficie de impresión, sin que se produzca contacto entre el vehículo portador del esmalte/tinta mencionado anteriormente y la superficie de impresión. Este hecho representa 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, independientemente de que sean lisas o del tipo de relieve de dicha superficie.

Además, la presente invención también contempla la ventaja de permitir depositar esmalte/tinta tanto en zonas seleccionadas como en toda la superficie de impresión, como por ejemplo el esmaltado de azulejos cerámicos, depositando el peso requerido para conseguir los acabados habituales de los productos cerámicos, que puede abarcar un intervalo entre 0 y 500 g/m<sup>2</sup>. Un aspecto esencial del 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 mayores se pierde precisión en la deposición del esmalte/tinta, lo que produce imágenes borrosas y de mala calidad. Para evitar el contacto entre el elemento de impresión y el sustrato en cuestión debido a las diferencias de grosor que se producen entre diferentes partes dentro del procedimiento de producción, la distancia de impresión no debe ser inferior a 500 micrómetros. Si se produjera el contacto mencionado anteriormente, la imagen impresa estaría borrosa, perdiendo toda su calidad, con el consiguiente riesgo adicional de dañar partes del dispositivo de impresión.

La presente invención contempla la posibilidad de que la superficie de impresión esté fija y se produzca un movimiento en un sistema de coordenadas X-Y-Z del sistema de vehículo portador de esmalte/tinta- dispositivo de emisión de energía, realizando una impresión de múltiples pasadas. También se contempla que el sistema de vehículo portador de esmalte/tinta- dispositivo de emisión de energía esté fijo mientras la superficie de impresión se desplaza con movimientos en un sistema de coordenadas X-Y-Z. De hecho, la invención preferida es que los sustratos que van a esmaltarse/decorarse se desplacen en un sistema de transporte convencional, mientras el sistema de vehículo portador de esmalte/tinta- dispositivo de emisión de energía está fijo y en dirección transversal a la del movimiento de avance de los sustratos. De esta forma, se consigue la productividad requerida industrialmente, llegando a velocidades del sistema de transporte de la superficie de impresión de hasta 70 m/min.

En otra realización, es el sistema de vehículo portador de esmalte/tinta- dispositivo de emisión de energía el que se desplaza a lo largo de los ejes Y-Z de un sistema de coordenadas X-Y-Z mientras las superficies se desplazan a lo largo del eje X de un sistema de coordenadas X-Y-Z.

Los desplazamientos en un sistema de coordenadas X-Y-Z, tanto del sistema de vehículo portador de esmalte/tinta- dispositivo de emisión de energía 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 efectos cerámicos una vez sometidos los sustratos 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 de hasta 40 micrómetros (D90). El uso de los contenidos en sólidos y tamaños de partícula indicados anteriormente provoca que los esmaltes/tintas específicos para esta aplicación presenten valores de viscosidad superiores a 0,5 Pa·s (500 cPs) e incluso hasta 10 Pa·s (10.000 cPs). Según 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 parte que es 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 una combinación de los mismos. Específicamente, las materias primas se seleccionan entre arenas, feldspatos, alúminas, arcillas, silicato de zirconio, óxido de zinc, dolomita, caolín, cuarzo, carbonato de bario, mullita, wollastonita, óxido de estaño, nefelina, óxido de bismuto, productos de borato, 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, espodumena, talco, óxido de magnesio, cristobalita, rutilo, anatasa, vanadato de bismuto, óxido de vanadio, pentavanadato amónico o una combinación de los mismos. Los pigmentos cerámicos se seleccionan de entre óxidos sencillos, óxidos mixtos y estructuras cristalinas de cualquier estructura o composición química.

Con el fin de producir el cambio de volumen y/o posición del esmalte/tinta, debe calentarse hasta formar una burbuja. Para ello, se hace incidir sobre el esmalte/tinta una onda electromagnética, preferentemente un rayo láser. Sin embargo, si únicamente se incide con la onda electromagnética, la energía y/o el tiempo requerido para formar la burbuja es muy alto y la energía se disipa también a lo largo de un área muy amplia del esmalte/tinta. Con el fin de evitar los problemas descritos anteriormente, el esmalte/tinta contiene uno o varios elementos absorbedores caracterizados porque absorben la longitud de onda o los intervalos de longitud de onda emitidos por el dispositivo de emisión de energía. Por tanto, el absorbedor permite la formación de la burbuja usando mucho menos tiempo y/o energía, así como la generación de calor solo en zonas específicas. Según la presente invención, el elemento absorbedor se caracteriza porque se encuentra 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 producir el efecto cerámico y/o cromático, como en el caso de fritas, materias primas y pigmentos cerámicos. Por tanto, el elemento absorbedor se selecciona entre óxidos sencillos, óxidos mixtos, estructuras cristalinas de cualquier estructura o composición química, carbono, carburos, nitruros o una combinación de los mismos.

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. Entre los disolventes, estos pueden ser apolares o de polaridad baja, media o alta. Según la presente invención, el disolvente apolar se selecciona de entre hidrocarburos alifáticos lineales o ramificados, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos nafténicos, terpenos, aceites naturales o una combinación de los mismos. Asimismo, el disolvente de polaridad baja, media o alta se selecciona de entre glicoles, ésteres de glicol, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, ácidos orgánicos, agua o una combinación de los mismos. Asimismo, la parte líquida puede contener distintos aditivos que cumplen diferentes funciones. Entre estos aditivos podemos diferenciar aglutinantes, agentes dispersantes o hiperdispersantes, agentes antisedimentantes tixotrópicos, agentes humectantes o humidificantes, igualadores, agentes antiespumantes y conservantes.

El agente aglutinante facilita la cohesión entre las moléculas de los disolventes y las partículas sólidas y, en aquellos casos en los que se utiliza, se usa un porcentaje en peso del esmalte/tinta no superior al 10%. El agente aglutinante se selecciona de entre derivados de celulosas, polímeros y copolímeros acrílicos, polivinilacrilatos, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidonas, acetatos de polivinilo, poliamidas, poliuretano y derivados de los mismos, resinas hidrocarbonadas, resinas de poliéster, resinas de colofonia, resinas maleicas, resinas de estireno, ésteres de colofonia, resinas fenólicas o combinaciones de los mismos.

El agente dispersante tiene como función evitar la aglomeración de las partículas y, 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 de entre derivados de ácidos carboxílicos, derivados de polímeros acrílicos, fosfatos y sus derivados, silicatos y sus derivados, derivados de poliamida o polialquilaminas, derivados de poliéster con grupos amino, sales de alquilamina y ácido polimérico o combinaciones de los mismos.

Según la presente invención, el agente antisedimentante tixotrópico dificulta la movilidad de las partículas sólidas, evitando su sedimentación. Cuando es necesario, se usa en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 2%. El agente antisedimentante tixotrópico se selecciona de entre derivados de ácidos carboxílicos, derivados de polímeros acrílicos, fosfatos y sus derivados, silicatos y sus derivados, derivados de poliamida o polialquilaminas, derivados de poliéster con grupos amino, sales de alquilamina y ácido polimérico, sales de amina de ácido sulfónico, poliuretano modificado con urea, urea modificada o combinaciones de los mismos.

El agente humectante o humidificante modifica la tensión superficial del medio líquido, favoreciendo de esta manera la humectación de la superficie de las partículas sólidas por el disolvente. Puede encontrarse en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 2% y se selecciona de entre copolímeros de ácido carboxílico, poliésteres, sales de polialquilamonio de ácidos carboxílicos, derivados de poliéster y polisiloxano o combinaciones de los mismos.

El igualador se usa fundamentalmente para aplicaciones sobre sustratos no porosos como es el caso del vidrio y su función consiste en disminuir la rugosidad de la aplicación. Según la presente invención, el igualador se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 2%. El igualador se selecciona de entre polidimetilsiloxanos, polimetilalquilsiloxano, poliéster modificado con polimetilsiloxano o combinaciones de los

mismos.

El agente antiespumante evita la formación de espuma y, en aquellos casos en los que se utiliza, se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 2%. El agente antiespumante se selecciona de entre  
5 polisiloxanos y polisiloxanos con poliéter o combinaciones de los mismos.

Finalmente, también se pueden usar agentes que evitan el deterioro o la descomposición del medio líquido, conocidos por cualquier experto en la técnica, tales como bactericidas, fungicidas, conservantes o similares, que pueden encontrarse en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 2%. Pueden usarse isotiazolonas,  
10 carbendazimas, bronopoles u otros como agentes conservantes.

### Descripción de las figuras

Como complemento a la descripción que se está realizando en el presente documento y con el objeto de ayudar a hacer que las características de la invención sean más fácilmente comprensibles, se acompaña a la presente memoria descriptiva de un conjunto de figuras que, a modo de ilustración y sin limitación, representan lo siguiente:

La figura 1 muestra un diagrama general del método de impresión directa según la presente invención. El dispositivo (2) de emisión de energía incide sobre el esmalte/tinta (4) a través del vehículo (3) portador, provocando un cambio de volumen y/o posición del esmalte/tinta (4) y causando que se deposite sobre la superficie (1) de impresión.  
20

La figura 2 muestra un diagrama del método 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 (3) portador hasta la superficie (1) de impresión. El esmalte/tinta (4) puede depositarse sobre ciertas zonas de la superficie (1) de impresión, tal como se representa en la figura 2, o cubriendo toda la superficie (1) de impresión.  
25

La figura 3 muestra un diagrama del método de impresión directa en el que se representa el cambio de volumen y/o posición del esmalte/tinta (4) desde el vehículo (3) portador hasta una superficie (5) de impresión en relieve. Según la presente invención, durante este proceso de transferencia la distancia entre el esmalte/tinta (4) y la superficie (5) de impresión no es menor de 500 micrómetros ni mayor que 2,5 milímetros.  
30

La figura 4 muestra un diagrama del método de impresión directa según la presente invención, en el que se representa la variación de la altura de los sustratos (6 y 7) cerámicos debido a las diferencias de grosor que se producen entre diferentes partes dentro del procedimiento de producción.  
35

La figura 5 muestra un diagrama del método 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 de esmalte/tinta.

La figura 6 muestra un diagrama del método de impresión directa según la presente invención en el que el sistema láser -vehículo portador de esmalte/tinta está fijo y la superficie de impresión se desplaza con movimientos en un sistema de coordenadas X-Y-Z.  
40

Lista de las referencias de las figuras	
1	Superficie de impresión.
2	Dispositivo de emisión de energía.
3	Vehículo portador de esmalte/tinta.
4	Esmalte/tinta.
5	Superficie de impresión en relieve.
6	Sustrato cerámico 1.
7	Sustrato cerámico 2 de mayor altura que el sustrato cerámico 1.
8	Sistema de vehículo portador de esmalte/tinta- dispositivo de emisión de energía con movimiento en un sistema de coordenadas X-Y-Z.
9	Soporte o banco para fijar la superficie que va a esmaltarse/decorarse.
10	Sistema de transporte convencional de la superficie que va a esmaltarse/decorarse.

### 45 Realizaciones preferidas

Para completar la descripción que se está realizando en el presente documento y con el objeto de ayudar a entender mejor sus características, esta memoria descriptiva se acompaña de varias realizaciones a modo de ejemplo de esmalte/tinta para proporcionar diseños con efectos cerámicos y cromáticos, según la invención. En todos los casos,  
50 se ha usado un rayo láser como dispositivo de emisión de energía.

- Una realización preferida de la presente invención se caracteriza porque usa un rayo láser como dispositivo de emisión de energía en forma de ondas electromagnéticas. De esta manera es posible concentrar una alta cantidad de energía en un área muy pequeña del esmalte/tinta, produciendo de ese modo gotas del orden de picolitros y, por tanto, una alta calidad en la imagen impresa. En este sentido, pueden usarse distintos tipos de láseres, por ejemplo, CO<sub>2</sub>, He-Ne o Nd-YAG, entre otros. Los diferentes láseres se caracterizan, entre otros, por la longitud de onda o intervalo de longitud de onda en el que se emite el rayo de energía, como por ejemplo infrarrojo, ultravioleta, verde y rojo, entre otros, y por el modo de emisión de energía, que puede ser continuo o pulsado. La selección del tipo de láser según la presente invención se basará en la composición del esmalte/tinta que va a aplicarse.
- 10 Todas las realizaciones a modo de ejemplo se indican a modo de ilustración y sin limitación.

Composiciones que proporcionan efectos cerámicos y sus propiedades

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

- 20 El procedimiento 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 de esmalte está fijo y en sentido transversal a la del movimiento de avance de dicha superficie que va a esmaltarse. En este sentido, el sistema que transporta las superficies que van a esmaltarse puede llegar a velocidades de hasta 70 m/min. Cuando la superficie que va a esmaltarse, que está desplazándose, llega al sistema láser-vehículo portador de esmalte, el láser emite un rayo de energía que atraviesa el vehículo portador y llega al esmalte. La incidencia de dicho rayo 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, estas se depositan a lo largo y ancho de la superficie que va a esmaltarse según dicho patrón o diseño a medida que la superficie de impresión avanza, 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 <sub>2</sub>	3%-10%		3%-10%
Materia prima 2	Feldespatos de Na		15%-20%	
Materia prima 3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5%-10%	
Absorbedor	Grafito	<10%	<10%	<10%
Pigmento inorgánico	Azul- Estructura de espinela de Cobalto			5%-15%
Disolvente 1	Éter de glicol	20%-25%		5%-25%
Disolvente 2	Agua		20%-35%	
Aglutinante 1	Hidroxipropilcelulosa	<10%	<10%	<10%
Aglutinante 2	Copolímero carboximetilcelulosa-almidón	<10%		<10%
Dispersante 1	Copolímeros de ácido carboxílico	<5%	<5%	<5%
Dispersante 2	Derivado de polímero acrílico		<5%	
Antisedimentante tixotrópico	Urea modificada	2%	<2%	<2%
Humectante	Poliéter-polisiloxano	2%	<2%	<2%
Conservante	Isotiazolonas	2%	<2%	<2%
Viscosidad Pa·s (cPs)		3 (3000)	5,2 (5200)	4 (4000)
% sólidos		>50%	>50%	>50%
D90 (micrómetros)		40	20	20
D50 (micrómetros)		20	10	10

## ES 2 771 149 T3

Agente/función	Componente	1	2	3
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.

5

El procedimiento 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 de tinta está fijo y en sentido transversal a la del movimiento de avance de dicha superficie que va a decorarse. En este sentido, el sistema para transportar las superficies que van a decorarse puede llegar a velocidades de hasta 70 m/min. Cuando la superficie que va a decorarse que está desplazándose llega al sistema láser-vehículo portador de tinta, el láser emite un rayo de energía que atraviesa el vehículo portador y llega a la tinta. La incidencia de dicho rayo 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, estas se depositan a lo largo y ancho de la superficie que va a decorarse según dicho patrón o diseño a medida que la superficie de impresión avanza, sin detenerse en ningún momento.

10

15

El método de impresión del ejemplo 7 consiste en primer lugar en colocar la superficie que va a decorarse sobre un soporte o banco con el objetivo de inmovilizarlo. Después, el sistema láser-vehículo portador de tinta se coloca sobre la superficie de impresión y el láser comienza a emitir un rayo de energía que atraviesa el vehículo portador y llega a la tinta. La incidencia del rayo 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, estas se depositan en la superficie que va a decorarse según dicho patrón o diseño. Para depositar todo el diseño o patrón sobre la superficie de impresión, esta permanece inmóvil y el sistema láser-vehículo portador de tinta se desplaza a lo largo y ancho de la superficie de impresión a lo largo de las coordenadas X-Y-Z, realizando una o varias pasadas sobre una misma zona.

20

25

Agente/función	Componente	4	5	6	7
Pigmento inorgánico 1/ Absorbedor	Amarillo – Estructura de silicato de Zr dopado con praseodimio	70%-80%			
Pigmento inorgánico 2	Negro-Óxido mixto de Fe-Co-Ni-Cr		75%-80%		
Pigmento inorgánico 3	Azul- Estructura de espinela de cobalto			50%-65%	
Pigmento inorgánico 4	Rosa - Estructura de casiterita				50%-65%
Absorbedor 1	Grafito		<10%	<5%	<10%
Absorbedor 2	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>			<5%	
Disolvente 1	Éter de glicol	20%-45%	20%-45%		
Disolvente 2	Agua				25%-45%
Disolvente 3	Poliglicol			25%-50%	20%-25%
Agente dispersante 1	Polímeros de ácido carboxílico	<5%	<5%	<5%	
Agente dispersante 2	Derivado de polímero acrílico				<5%
Aglutinante 1	Hidroxipropilcelulosa	<10%	<10%	<10%	
Aglutinante 2	Copolímero carboximetilcelulosa-almidón				<10%
Humectante	Poliéter-polisiloxano	<2%	<2%	<2%	<2%
Antiespumante	Polimetilalcoxisilano				<2%

ES 2 771 149 T3

<b>Agente/función</b>	<b>Componente</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
Antisedimentante tixotrópico	Urea modificada	<2%	<2%	<2%	
Viscosidad Pa·s (cPs)		4,6 (4600)	5,1 (5100)	5,4 (5400)	8 (8000)
% sólidos		>70%	>75%	>50%	>50%
D90 (micrómetros)		7	10	9	18
D50 (micrómetros)		4	6	5	10
Tipo de láser		Ultravioleta	Infrarrojo	Infrarrojo	Infrarrojo

**REIVINDICACIONES**

1. Método de impresión directa para esmaltar y/o decorar sobre superficies en general sometidas a un tratamiento térmico realizado a temperaturas superiores a 500°C después de la impresión, que consiste en transferir un esmalte/tinta, mediante el uso de un dispositivo de emisión de energía en forma de ondas electromagnéticas, preferentemente láser, desde un vehículo portador del elemento de impresión hasta una superficie de impresión, en la que
  - la distancia entre el elemento de impresión y la superficie de impresión es mayor de 500 micrómetros y menor de 2,5 milímetros,
  - la viscosidad del esmalte/tinta está comprendida entre 0,5 Pa·s (500 cPs) y 10 Pa·s (10.000 cPs),
  - 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, que absorbe la energía emitida por el dispositivo de emisión de energía, para transformar dicha energía en calor y producir un cambio de volumen y/o posición del esmalte/tinta, y al menos una parte que es líquida a temperatura ambiente,
  - la al menos una parte cerámica y/o cromática está formada por partículas de fritas o materia prima o pigmentos cerámicos o una combinación de los mismos,
  - la al menos una sustancia absorbidora se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso de no más del 10% y se selecciona de entre óxidos sencillos, óxidos mixtos, estructuras cristalinas de cualquier estructura o composición química, carbono, carburos, nitruros o una combinación de los mismos,
  - la al menos una parte líquida se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso entre el 20% y el 50% y está formada por disolventes y/o aditivos,
  - los disolventes de la parte líquida pueden ser apolares o polares y el disolvente apolar se selecciona de entre hidrocarburos alifáticos lineales o ramificados, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos nafténicos, terpenos, aceites naturales o una combinación de los mismos y el disolvente de polaridad baja, media o alta se selecciona de entre glicoles, ésteres de glicol, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, ácidos orgánicos, agua o una combinación de los mismos
2. Método de impresión, según la reivindicación 1, caracterizado porque las superficies de impresión son lisas o en relieve.
3. Método de impresión, según la reivindicación 1, caracterizado porque las superficies son de materiales cerámicos y/o vidrio.
4. Método de impresión, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el esmalte/tinta se deposita en zonas seleccionadas de la superficie de impresión o en toda la superficie de impresión.
5. Método de impresión, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el peso depositado del esmalte/tinta es de hasta 500 g/m<sup>2</sup>.
6. Método de impresión, según las reivindicaciones anteriores, en el que las superficies están fijas y es el sistema que comprende el sistema de vehículo portador de esmalte/tinta-dispositivo de emisión de energía el que se desplaza en un sistema de coordenadas X-Y-Z.
7. Método de impresión, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el sistema de vehículo portador de esmalte/tinta-dispositivo de emisión de energía está fijo y son las superficies las que se desplazan mediante un sistema de transporte en un sistema de coordenadas X-Y-Z.
8. Método de impresión, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el sistema de vehículo portador de esmalte/tinta-dispositivo de emisión de energía se desplaza a lo largo de 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.
9. Método de impresión, según la reivindicación 1, caracterizado porque el láser emite la luz de láser a una determinada longitud de onda o en un intervalo de longitud de onda.

10. Método de impresión, según las reivindicaciones anteriores, en el que la parte sólida formada por al menos una parte cerámica y/o cromática y al menos una sustancia absorbadora, se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso entre el 50% y el 80% y tiene un tamaño de partícula de D90 que puede llegar a los 40 micrómetros.
- 5
11. Método de impresión, según la reivindicación 1, caracterizado porque la parte líquida comprende al menos un agente aglutinante que se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 10%.
- 10
12. Método de impresión, según la reivindicación 1, 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%.
13. Método de impresión, según la reivindicación 1, caracterizado porque la parte líquida comprende al menos un agente antisedimentante tixotrópico que se encuentra en el esmalte/tinta en un porcentaje en peso no superior al 2%.
- 15

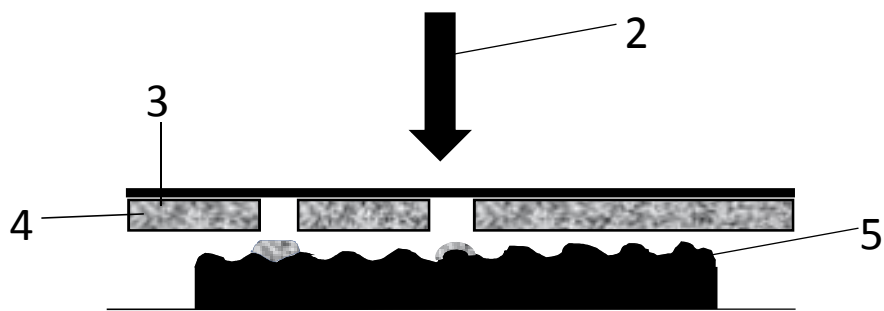
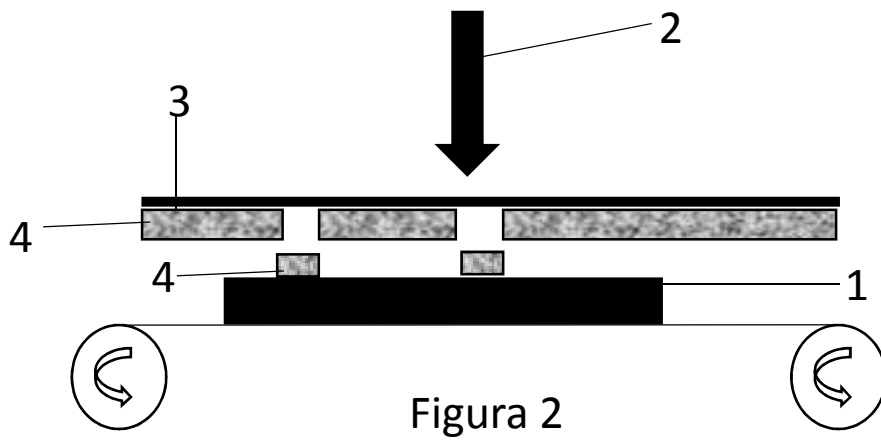
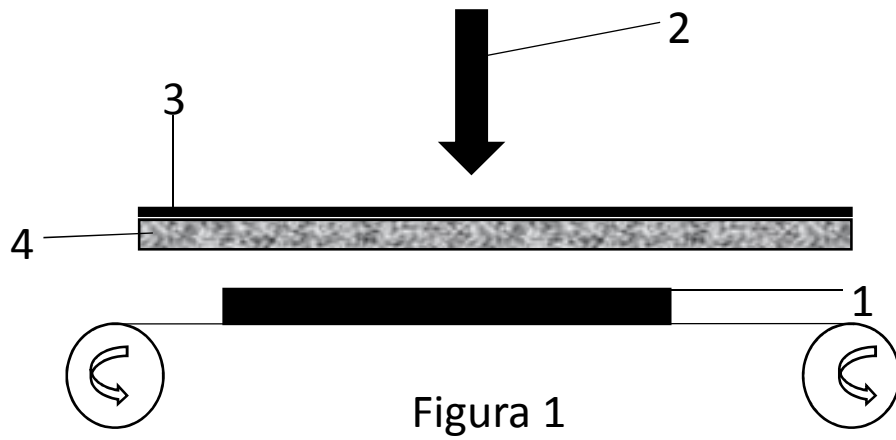


Figura 3

