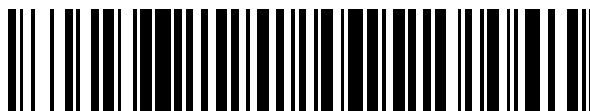


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 190**

51 Int. Cl.:

C09D 11/326 (2014.01)

C09D 11/322 (2014.01)

C09D 11/104 (2014.01)

B41M 1/34 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014** **PCT/EP2014/055206**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014** **WO14146992**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014** **E 14714612 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019** **EP 2976397**

54 Título: **Tintas para impresoras de inyección de tinta**

30 Prioridad:

20.03.2013 IT VA20130019

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

30.10.2019

73 Titular/es:

LAMBERTI SPA (100.0%)
Ufficio Brevetti via Piave 18
21041 Albizzate, IT

72 Inventor/es:

FORNARA, DARIO;
NAPPA, ALAN;
VERZOTTI, TAMARA;
PRAMPOLINI, PAOLO;
CRESPI, STEFANO;
FLORIDI, GIOVANNI y
LI BASSI, GIUSEPPE

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 729 190 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

Tintas para impresoras de inyección de tinta

5

CAMPO DE LA INVENCION

10 La presente invención se refiere a tintas cerámicas para inyección de tinta de tinta, y a un procedimiento para decorar cuerpos cerámicos sin cocer o cocidos mediante el uso de impresión por inyección de tinta.

15 Las tintas cerámicas para inyección de tinta de tinta de la invención comprenden pigmentos cerámicos inorgánicos, que tienen un tamaño de partícula promedio entre 0,1 y 0,8 μm , dispersos en un medio orgánico y un agente dispersante que es el producto de reacción de una polietilenimina y un co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona.

ANTECEDENTES DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

20

La mayoría de los productos de cerámica tradicionales, como los azulejos y las baldosas, están hechos de un cuerpo cerámico que confiere forma y propiedades mecánicas al objeto. El cuerpo cerámico tiene generalmente porosidad y una baja calidad estética.

25

Este cuerpo cerámico, que se define como "sin cocer" o, alternativamente, "cocido", cuando está previamente cocido, generalmente se reviste con una capa cerámica, llamada esmalte cerámico; el esmalte cerámico se sinteriza completamente mediante cocción, de modo que adquiere cualidades estéticas superficiales adecuadas y, además, se convierte en una barrera a prueba de fluidos. De hecho, después de la cocción, el esmalte cerámico generalmente no tiene porosidad y generalmente es resistente a la abrasión y al ataque de agentes químicos como ácidos, bases y tintes.

30

El acabado estético del material cerámico puede completarse con una fase de decoración, es decir, mediante la aplicación de materiales cerámicos sinterizables y de varios colores, que se aplican de acuerdo con un dibujo preestablecido (decoración). La decoración puede aplicarse sobre el cuerpo de cerámica sin cocer o cocido, sobre el cual previamente se colocó el esmalte, o, en los llamados terceros adornos de cocción, después del cocimiento, sobre el esmalte sinterizado.

35

Se utilizan diferentes técnicas para transferir imágenes al sustrato cerámico: es decir, serigrafía y fotograbado (comúnmente denominado rotocolor). Estas tecnologías requieren un sustrato plano o con una rugosidad mínima y son adecuadas para la producción en masa, pero tienen una flexibilidad muy limitada en cuanto a la configuración y cambio de diseños nuevos.

40

Otra técnica de impresión de decoración en cerámica es la impresión digital mediante la técnica de inyección de tinta.

45

La impresión digital y la decoración mediante la técnica de inyección de tinta se utilizan habitualmente en múltiples sectores, como las artes gráficas, la industria textil y el mercado industrial, y es muy conocido, tanto en lo que respecta a los equipos de impresión como a las tintas utilizadas.

50

Curiosamente, en aplicaciones cerámicas, el tratamiento térmico que se requiere una vez que se ha impreso el sustrato, hace que las tintas convencionales, que se utilizan en las otras aplicaciones y se basan principalmente en pigmentos orgánicos, no sean adecuadas para su uso.

55 Se conocen dos tipos de tintas para la impresión por inyección de tinta de cerámicas: tintas constituidas por soluciones de cationes metálicos y tintas basadas en dispersiones de pigmentos inorgánicos.

En lo que respecta a las tintas basadas en dispersiones de pigmentos inorgánicos, es obligatorio que los pigmentos inorgánicos estén bien dispersos en el medio líquido y tengan dimensiones de nanoescala, ya que la tinta para inyección de tinta cerámica fluye a gran velocidad a través de las pequeñas boquillas de la impresión (de 30-100 μm de diámetro).

60

Las dispersiones a nanoescala de los pigmentos inorgánicos se obtienen generalmente moliendo con microesferas los pigmentos predispersados en el medio, en presencia de coadyuvantes de molienda.

65

Ejemplos de tintas de inyección de tinta para cerámica basadas en dispersiones de pigmentos inorgánicos en medios orgánicos polares se describen en EP 2159269, WO 2006/126189, y en EP 1840178.

Genéricamente, se entiende que las tintas contienen agentes antiadherentes y/o dispersantes.

Sin embargo, todavía existe la necesidad industrial de contar con tintas cerámicas para inyección de tinta mejoradas basadas en pigmentos cerámicos inorgánicos que tengan una viscosidad baja, un tamaño de partícula inferior a 0,8 μm , una vida útil prolongada y que puedan imprimirse en superficies cerámicas pasando a través de un horno de alta temperatura para formar un estampado esmaltado sinterizado permanente.

Ahora se ha descubierto que el producto de reacción entre una polietilenimina y un co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona se puede usar convenientemente en la preparación de tintas de inyección cerámica para impresoras de inyección de tinta cerámica. Sorprendentemente, el producto de reacción entre una polietilenimina y un co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona, es perfectamente adecuado, en la fase de molienda, para fluidizar los pigmentos cerámicos inorgánicos predispersados, permitiendo su molienda rápida y previniendo la aglomeración y sedimentación de los pigmentos cerámicos inorgánicos a nanoescala en las tintas finales.

Los productos de reacción entre una polietilenimina y co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico son productos conocidos que pertenecen a una amplia clase de agentes dispersantes obtenidos por amidación y/o salificación de poliiminas y poliésteres terminados en carboxilo. Se ha descrito en muchas patentes, entre las cuales, citamos, a modo de ejemplo, las siguientes: US 4,224,212, US 4,861,380, US 5,700,395, US 6,197,877 y JP 63-197529.

La patente JP 63-197529, en particular, describe agentes dispersantes obtenidos por reacción entre una polietilenimina y un bloque de poliéster. El bloque de poliéster se deriva de una reacción de un ácido monocarboxílico con ϵ -caprolactona seguido de una reacción con ácido 12-hidroxiesteárico. Aunque según la descripción general de la patente JP 63-197529, el agente dispersante puede contener un alto número de residuos de ácido 12-hidroxiesteárico (hasta 10 moles de residuos de ácido 12-hidroxiesteárico por mol de ϵ -caprolactona), los ejemplos muestran solo co-poliésteres preparados por una mezcla de ácidos que contiene 10% y 26% (p/p) de ácido 12-hidroxiesteárico.

Las numerosas modalidades de agentes dispersantes anteriormente descritos, son generalmente adecuados para su uso como agentes dispersantes para diversos sólidos en líquidos orgánicos.

Sin embargo, ninguno de los documentos mencionados anteriormente indica que el producto de reacción entre una polietilenimina y un co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona, se puede usar como agente dispersante en aplicaciones donde el sólido es un pigmento cerámico vitrificable inorgánico con dimensiones de nanoescala, tal y como se requiere para la preparación y estabilización de tintas cerámicas de inyección.

La solicitud de patente WO 2012/076438 describe un agente dispersante adecuado para moler y estabilizar tintas cerámicas de inyección que se obtiene por reacción entre una polietilenimina y un poliéster derivado del ácido ricinoléico. En esta solicitud de patente, se señala que un agente dispersante obtenido a partir de polietilenimina y homo-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico es mucho menos efectivo en los pigmentos cerámicos que se trituran en el rango de nanoescala y en la actividad de dispersión que el agente dispersante derivado de la polietilenimina y el poliéster de ácido ricinoléico.

Hemos descubierto que el producto de la reacción entre una polietilenimina y un co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona, en esta particular presentación, ofrece un mejor rendimiento que los agentes dispersantes análogos derivados del ácido ricinoléico en lugar del ácido 12-hidroxiesteárico, incluso cuando el porcentaje en peso en ácido 12-hidroxiesteárico utilizado en la síntesis del copolímero es alto.

DIBUJOS

La figura 1 representa las curvas reológicas (curvas de flujo a velocidades de corte variables) de una tinta cerámica de inyección que contiene como agente dispersante el producto de reacción entre una polietilenimina y un co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico / ϵ -caprolactona (Tinta A) y de una tinta de inyección comparativa (la tinta C) a 35°C y 40°C.

RESUMEN DE LA INVENCION

Por una parte, la invención es una composición para tintas cerámicas para impresoras de inyección de tinta que comprende un pigmento cerámico inorgánico, un medio orgánico y un agente dispersante que es el resultado de la reacción entre una polietilenimina y un co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -

caprolactona, en donde el co-poliéster contiene de 10 a 90% (p/p) de residuos derivados del ácido 12-hidroxiesteárico, de 10 a 90% (p/p) de residuos derivados de ϵ -caprolactona y la suma total al 100% está constituida por no más del 30% (p/p) de residuos procedentes de ácidos monocarboxílicos utilizados como iniciadores del co-poliéster y/o de otros ácidos hidroxicarboxílicos o C_6 - C_{18} lactonas y en donde dicho pigmento cerámico inorgánico tiene un tamaño de partícula promedio entre 0,1 y 0,8 μm .

Por otra parte, la invención es un procedimiento para decorar cuerpos cerámicos sin cocer o cocidos mediante impresión por inyección de tinta que comprende las siguientes etapas:

- i. se prepara una tinta cerámica para impresión por inyección de tinta que comprende un pigmento cerámico inorgánico que tiene un tamaño de partícula promedio entre 0,1 y 0,8 μm moliendo un pigmento cerámico inorgánico que tiene un tamaño de partícula promedio inicial entre 1,0 y 10,0 μm en un medio orgánico, en presencia de un agente dispersante que es el producto de reacción entre una polietilenimina y un co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona, en donde el co-poliéster contiene de 10 a 90% (p/p) de residuos derivados de ácido 12-hidroxiesteárico, de 10 a 90% (p/p) de residuos derivados de ϵ -caprolactona y la suma total al 100% está constituida por no más del 30% (p/p) de residuos procedentes de ácidos monocarboxílicos utilizados como iniciadores del co-poliéster y/o de otros ácidos hidroxicarboxílicos o C_6 - C_{18} lactonas;
- ii. se extiende un esmalte sobre la superficie de un cuerpo de cerámica sin cocer o cocido;
- iii. la decoración se realiza mediante impresión por inyección de tinta, utilizando una o más tintas cerámicas de inyección según el punto i;
- iv. el sustrato obtenido se cocina a una temperatura comprendida entre 900 y 1250°C durante 15 a 240 minutos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El pigmento cerámico inorgánico de la tinta para impresión por inyección de tinta de la presente invención presentará un tamaño de partícula promedio (d_{50}) menos de 0,8 μm , preferiblemente de 0,1 a 0,5 μm y más preferiblemente de 0,1 a 0,3 μm , medido por análisis de tamaño de partícula por difracción láser (ISO 13320-2009).

El tamaño de partícula promedio, es decir, el diámetro equivalente promedio, es el diámetro donde el 50 por ciento en peso de las partículas tiene un diámetro equivalente más grande, y el otro 50 por ciento en peso tiene un diámetro equivalente más pequeño.

Se puede usar cualquiera de las clases reconocidas de pigmentos utilizados en la decoración cerámica (pigmentos cerámicos) como, por ejemplo, zirconatos y silicatos de Cr, Sn, Ni, Pr, Fe, Co y sus óxidos, y preferiblemente aquellos pigmentos cerámicos seleccionados de ZrPr, ZrPrSi, ZrFeSi, TiCrSb, CoAlZn, ZrVaSi, FeCrCoNi, CrCaSnSi, CoSi y FeCrZn.

El medio orgánico presente en la tinta cerámica para inyección de tinta es preferiblemente un medio orgánico polar o un hidrocarburo alifático o aromático sustancialmente no polar o un hidrocarburo halogenado, incluidas sus mezclas.

Por ejemplo, algunos medios orgánicos polares aptos serían los éteres de glicol o ésteres de glicol éter que presentan un punto de inflamación superior a 75°C, como polipropilenglicol, tripropilenglicol monometil éter (Dowanol TPM), tripropilenglicol butil éter (TPB), o acetato de butilglicol éter.

Ejemplos de medios no polares adecuados son los disolventes alifáticos de cadena larga, como las isoparafinas, disponibles comercialmente como productos ISOPAR (de ExxonMobil Chemical) y los productos correspondientes de BP y Total, hidrocarburos alifáticos desaromatizados, disponibles comercialmente como EXXSOL (ExxonMobil Chemical) y los productos correspondientes de Total, 2-isopropilnaftaleno y 2,6-diisopropilnaftaleno.

Los medios orgánicos preferidos son tripropilenglicol monometil éter y tripropilenglicol butil éter.

El agente dispersante, que es el producto de la reacción entre una polietilenimina y un co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona, que se obtiene por amidación y/o salificación de una polietilenimina lineal o ramificada con un co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona.

Las polietilenimas ramificadas de diferente peso molecular se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo, de BASF (con el nombre comercial Lupasol®) y de Nippon Shokubai (con el nombre

comercial Epomin®).

Las polietileniminas lineales pueden prepararse por hidrólisis de poli (N-acil) alquileniminas tal y como se describe en el artículo de *Takeo Saegusa et al., Macromolecules [Macromoléculas], 1972, vol. 5, página 4470.*

Las polietileniminas son preferiblemente ramificadas y tienen un peso molecular promedio de 100 a 600.000, más preferiblemente de 1.000 a 200.000, incluso más preferiblemente de 1.000 a 100.000 y especialmente de 1.000 a 70.000.

La evaluación del peso molecular promedio de la polietilenimina es bien conocida por los expertos en la materia y se realiza mediante cromatografía de exclusión de tamaño, utilizando un detector de dispersión de luz, como un refractómetro diferencial Agilent 1100 equipado con un fotómetro UV Agilent 110 VWD, y un detector de dispersión de luz Wyatt Dawn EOS.

El co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona se puede preparar por polimerización del ácido 12-hidroxiesteárico y la ϵ -caprolactona a una temperatura entre 150 y 180°C, tal y como se describe, por ejemplo, en la patente US 4,224,212; en la preparación del co-poliéster se recomienda incluir un catalizador de esterificación tal como una sal de estaño de un ácido orgánico, por ejemplo, bis 2-etilhexanoato de estaño, dilaurato de dibutil estaño, un titanato de tetra-alquilo, por ejemplo tetrabutiltitanato, una sal de zinc de un ácido orgánico, por ejemplo acetato de zinc, una sal de zirconio de un alcohol alifático, por ejemplo isopropóxido de zirconio, ácido toluensulfónico o un ácido orgánico fuerte como un ácido haloacético, por ejemplo ácido trifluoroacético.

El porcentaje en peso de residuos de ácido 12-hidroxiesteárico en el co-poliéster se encuentra entre el 10 y el 90%, preferiblemente, entre el 30 y el 90%, y más preferiblemente entre el 50 y el 90%. Se prefieren altos porcentajes de ácido 12-hidroxiesteárico porque, sorprendentemente, no perjudican la actividad del agente dispersante y son económicamente atractivos. El porcentaje en peso de residuos de ϵ -caprolactona en el co-poliéster es complementario al de los residuos del ácido 12-hidroxiesteárico, a menos que el co-poliéster incluya residuos derivados de otros ácidos hidroxicarboxílicos o C_6 - C_{18} lactonas, tales como ácido 12-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidodecanoico, ácido 5-hidroxidecanoico, ácido 4-hidroxidecanoico y ácido ricinoléico, y/o residuos derivados de ácidos orgánicos monocarboxílicos no sustituidos utilizados como iniciadores en la síntesis de co-poliéster. Cuando estos residuos están presentes, su porcentaje en peso es menor que el 30%, preferiblemente menor que el 10%; y más preferiblemente, el co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona no contiene ningún otro derivado de ácido hidroxicarboxílico.

En una realización preferente de la invención, el co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona no contiene ningún residuo derivado de otros hidroxiaácidos o lactonas y es un polímero aleatorio.

co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona debe estar terminado en carboxilo por un lado y eventualmente comenzar con un ácido monocarboxílico orgánico, diferente del ácido 12-hidroxiesteárico, que puede ser aromático, heterocíclico, alicíclico o preferiblemente alifático y está opcionalmente sustituido con un halógeno del grupo C_{1-4} -alcoxi. Preferiblemente, en este caso, el ácido monocarboxílico orgánico no está sustituido. Cuando el ácido monocarboxílico orgánico es alifático, puede ser lineal o ramificado, saturado o insaturado, pero preferiblemente es saturado. El número total de átomos de carbono en el ácido monocarboxílico orgánico de partida puede ser tan alto como 50, pero se prefiere que contenga no menos de 8, más preferiblemente no menos de 12 y especialmente no menos de 14 átomos de carbono. También se prefiere que el ácido monocarboxílico orgánico contenga no más de 30, más preferiblemente no más de 25 y especialmente no más de 20 átomos de carbono.

Se han obtenido efectos particularmente útiles con co-poliésteres que tienen un peso molecular medio numérico entre 800 y 2.000 y polietilenimina que tiene un peso molecular medio numérico de 1.000 a 70.000.

El peso molecular medio del co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona se determina a partir del valor ácido (o "número de neutralización" o "número de ácido" o "acidez"), que es la masa de hidróxido de potasio (KOH) en miligramos que se requiere para neutralizar un gramo de co-poliéster, como es bien conocido por los expertos en la materia.

El agente dispersante de la invención se obtiene haciendo reaccionar la polietilenimina y el co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona descrito anteriormente a una temperatura entre 50 y 250°C, preferiblemente en una atmósfera inerte. Preferiblemente, la temperatura no es inferior a 80°C y especialmente no inferior a 100°C y no superior a 150°C.

La relación en peso entre el co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona y la polietilenimina es preferiblemente de 1 a 100.

Al menos dos moles de co-poliéster se deben unir a cada mol de polietilenimina.

5 La tinta cerámica para impresión por inyección de tinta contiene típicamente del 5 al 60% en peso de pigmento cerámico. La cantidad precisa depende de la naturaleza del pigmento y de las densidades relativas del pigmento y el medio orgánico. Preferiblemente, la dispersión contiene de un 15 a un 45% en peso del pigmento.

10 El contenido de medio orgánico líquido es de un 30 a un 80% en peso basado en el peso total de la tinta, preferiblemente de un 45 a un 80% en peso.

10 El contenido del agente dispersante en la tinta está entre el 2 y el 15% en peso basado en el peso total de la tinta, preferiblemente del 4 al 10% en peso.

15 La tinta cerámica para impresión por inyección de tinta se prepara moliendo un pigmento cerámico inorgánico comercial que tiene un tamaño de partícula promedio entre 1,0 y 10,0 μm , en presencia del medio orgánico líquido y el producto de reacción entre una polietilenimina y un co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona.

20 El pigmento cerámico inorgánico, el medio orgánico líquido y el producto de reacción de una polietilenimina y un 52,5 se pueden mezclar en cualquier orden, la mezcla se somete a un tratamiento mecánico para reducir las partículas de el pigmento a un tamaño apropiado moliendo con bolas para molino de bolas que tengan diámetros de 0,1 a 0,5 mm.

25 Cuando el pigmento se muele, la temperatura es preferiblemente no mayor de 45°C.

25 La viscosidad de la tinta para impresión por inyección de tinta para cerámica es entre 5 y 50 mPa*s, y preferiblemente entre 8 y 30 mPa*s.

30 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos en los que todas las referencias son a partes en peso a menos que se exprese lo contrario.

EJEMPLOS

35

Preparación del agente dispersante A

40 Una mezcla de 473,1 partes de ácido 12-hidroxiesteárico, 176,9 partes de ϵ -caprolactona y 1,3 partes de estaño bis 2-etilhexanoato se agitó, bajo nitrógeno, y se calentó a 180°C durante 10 horas, eliminando el agua de esterificación. El producto fue un aceite líquido con un índice de acidez de 49 mg KOH/g (Poliéster 1).

45 Junto con nitrógeno se removieron 25,4 partes de Lupasol WF (polietilenimina de BASF con MW de 25,000) y 324,6 partes de Poliéster 1 y se calentaron a 120°C durante 2 horas.

45 El agente dispersante (Dispersante A) se obtuvo como un líquido viscoso.

Preparación del agente dispersante C (comparativo)

50

50 Junto con nitrógeno se removió una mezcla de 470,1 partes de ácido ricinoleico, 179,8 partes de ϵ -caprolactona y 1.3 partes de estaño bis 2-etilhexanoato y se calentó a 180°C durante 10 horas, eliminando el agua de esterificación. El producto fue un aceite líquido con un índice de acidez de 51 mg KOH/g (Poliéster 2).

55

55 Se sometieron a agitación junto con nitrógeno 25,4 partes de Lupasol WF (polietilenimina de BASF con MW 25,000) y 324,6 partes de Poliéster 2 y se calentaron a 120°C durante dos horas. El agente dispersante (Dispersante C) se obtuvo como un líquido viscoso.

60

Solubilidad de los agentes dispersantes.

65 La solubilidad de los agentes dispersantes se evaluó a 20°C a una concentración del 5% en peso en tripropilenglicol butil éter (TPB) y tripropilenglicol metil éter (TMP) bajo agitación con un agitador magnético durante 5 minutos y después del almacenamiento a 20°C durante 24 horas y durante 7 días.

Ambos Dispersante A y Dispersante C son libremente solubles en ambos solventes.

Preparación de las tintas para impresión por inyección de tinta para cerámica

- 5 Se prepararon dos tintas de inyección de tinta para cerámica (Tinta A y Tinta C), utilizando en cada una un dispersante diferente (Tinta A con Dispersante A y Tinta C con Dispersante C).

Se removieron 7,8 g de agente dispersante y se disolvieron en 89,7 g de Dowanol TPM durante 5 minutos.

- 10 Se agregaron 52,5 g de pigmento azul (silicoaluminato de cobalto) y se mezclaron durante 5 minutos.

El pigmento azul tenía $d_{50} = 2,0 \mu\text{m}$, medido por análisis de tamaño de partícula (Mastersizer 2000, Malvern Instruments).

- 15 Se cargaron 200 g de medios de molienda (medios de molienda YZ® de 0,3 mm, hechos de perlas para molienda de circonio estabilizado con itrio, producidos por Nikkato Corporation) y 60 g de la mezcla preparada tal y como se describe anteriormente, en un recipiente de molienda de 125 ml fabricado en óxido de circonio y se molieron un molino de bolas planetario (PM 200 producido por Retsch).

- 20 rendimientos del agente dispersante se evaluaron midiendo la distribución del tamaño de partícula del pigmento en la tinta de chorro de tinta después del molido, las curvas de tinta reológicas y la estabilidad en el almacenamiento de las tintas de chorro de tinta a 60°C.

- 25 Distribución del tamaño de partícula del pigmento

Los tamaños de partícula del pigmento (d_{50}), medido mediante un instrumento Malvern Mastersizer 2000, después de 3 horas de fresado, se muestran en la tabla 1.

- 30 **Tabla 1 - Tiempo de molienda y tamaño de partícula**

Tinta de inyección	tiempo de molienda (horas)	re_{50} (μm)
Tinta A	3	245
Tinta C*	3	267
*comparativo		

Curvas reológicas

- 35 Las curvas reológicas (curva de flujo a velocidad de corte variable) a 35°C y 40°C se muestran en la figura 1 para la tinta A y la tinta C.

- 40 La tinta A tiene una viscosidad más baja que la de la tinta C en todas las velocidades de corte.

Estabilidad

- 45 La estabilidad de las tintas de inyección de tinta se evaluó mediante un examen visual de su homogeneidad (o separación de fases de las fases líquidas y/o sedimentación) después del almacenamiento a 60°C durante 12 días.

Tanto la tinta A como la tinta C son homogéneas después de 12 días a 60°C.

- 50 En las tintas almacenadas se registraron las curvas reológicas a 35° y 45°C: para ambas tintas no se observó una variación significativa con el tiempo 0.

- 55 De la comparación de los resultados anteriores podemos decir que el Dispersante A es de mejor ayuda en la molienda que el Dispersante C (menor tamaño de partícula con el mismo tiempo de molienda) y es mejor para reducir la viscosidad de la tinta. También tiene buenas características de solubilidad y buena capacidad de estabilización.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Tinta cerámica para impresión por inyección de tinta que comprende un pigmento cerámico inorgánico, un medio orgánico y un agente dispersante que es el producto de la reacción de una polietilenimina y un co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona, caracterizado por que dicho co-poliéster contiene de un 10 a un 90% (p/p) de residuos derivados del ácido 12-hidroxiesteárico, de un 10 a un 90% (p/p) de residuos derivados de la ϵ -caprolactona, y cuya suma total al 100% está constituida por no más del 30% (p/p) de residuos procedentes de ácidos monocarboxílicos utilizados como iniciadores del co-poliéster y/o de otros ácidos hidroxicarboxílicos o C_6 - C_{18} lactonas, y donde el pigmento cerámico inorgánico tiene un tamaño de partícula promedio de 0,1 a 0,8 μ m.
- 10 2. Tinta cerámica para para impresión por inyección de tinta según la reivindicación 1, caracterizada por que el pigmento cerámico inorgánico tiene un tamaño de partícula promedio de 0,1 a 0,5 μ m.
- 15 3. Tinta cerámica para impresión por inyección de tinta según la reivindicación 1, caracterizada por que el dispersante se obtiene de la amidación y/o salificación de una polietilenimina lineal o ramificada con el co-poliéster.
- 20 4. Tinta cerámica para para impresión por inyección de tinta según la reivindicación 1, caracterizada por que el co-poliéster contiene del 30 al 90% (p/p) de residuos derivados del ácido 12-hidroxiesteárico.
- 25 5. Tinta cerámica para para impresión por inyección de tinta según la reivindicación 4, caracterizada por que el co-poliéster contiene del 50 al 90% (p/p) de residuos derivados del ácido 12-hidroxiesteárico.
6. Tinta cerámica para para impresión por inyección de tinta según la reivindicación 1, caracterizada por que el co-poliéster contiene menos del 10% (p/p) de residuos procedentes de ácidos monocarboxílicos utilizados como iniciadores del co-poliéster y/o de otros ácidos hidroxicarboxílicos o C_6 - C_{18} lactonas.
- 30 7. Tinta cerámica para para impresión por inyección de tinta según cada una de las reivindicaciones anteriores, en la que el co-poliéster es un co-poliéster aleatorio.
8. Tinta cerámica para para impresión por inyección de tinta según la reivindicación 1, que contiene del 5 al 60% (p/p) del pigmento, del 30 al 80% (p/p) del medio orgánico y del 2 al 15% (p/p) del agente de dispersión.
- 35 9. Procedimiento para decorar cuerpos cerámicos sin cocer o cocidos mediante impresión por inyección de tinta, que comprende las siguientes etapas:
 - 40 i. se prepara una tinta cerámica para para impresión por inyección de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, moliendo un pigmento cerámico inorgánico que tiene un tamaño de partícula promedio entre 1,0 y 10 μ m en un medio orgánico en presencia de un agente dispersante que es el producto de reacción entre una polietilenimina y un co-poliéster de ácido 12-hidroxiesteárico y ϵ -caprolactona, en donde dicho co-poliéster contiene del 10 al 90% (p/p) de residuos derivados de ácido 12-hidroxiesteárico, del 10 al 90% (p/p) de residuos derivados de ϵ -caprolactona y la suma total al 100% está constituida por no más del 30% (p/p) de residuos provenientes de ácidos monocarboxílicos utilizados como iniciadores del co-poliéster y/o de otros ácidos hidroxicarboxílicos o C_6 - C_{18} lactonas hasta que el tamaño de partícula promedio del pigmento esté entre 0,1 y 0,8 μ m;
 - 45 ii. se extiende un esmalte sobre la superficie del cuerpo de cerámica sin cocer o cocido;
 - iii. la decoración se realiza mediante impresión por inyección de tinta, utilizando una o más tintas cerámicas para inyección de tinta según el punto i;
 - 50 iv. el sustrato obtenido se cocina a una temperatura comprendida entre 900 y 1250°C durante 15 a 240 minutos.
 - 55

Fig. 1 Viscosidad

