



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101652338 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 12

(21) 申请号 200780052638. 8

B41M 1/34 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 12. 12

B44C 3/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B44C 1/16 (2006. 01)

102007008443. 0 2007. 02. 19 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009. 10. 19

US 4420501 , 1983. 12. 13, 实施例 1-2.

(86) PCT申请的申请数据

W0 92/15648 A1, 1992. 09. 17, 实施例 1-3.

PCT/EP2007/010850 2007. 12. 12

CN 1095053 A, 1994. 11. 16, 实施例.

(87) PCT申请的公布数据

JP 特开 2005-170705 A, 2005. 06. 30, 说明书第 0014-0054 段.

W02008/101539 DE 2008. 08. 28

FR 2750419 A1, 1998. 01. 02, 权利要求

(73) 专利权人 齐尼亚科技有限公司

1-13.

地址 英国赫特福德郡

JP 特开 2004-99432 A, 2004. 04. 02, 说明书第 0031-0033 段.

(72) 发明人 凯·K·耶昂 托马斯·赫特

审查员 韩玉顺

詹姆斯·E·福克斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 贾静环

(51) Int. Cl.

C04B 41/52 (2006. 01)

C04B 41/89 (2006. 01)

C03C 8/16 (2006. 01)

C03C 17/00 (2006. 01)

C03C 17/34 (2006. 01)

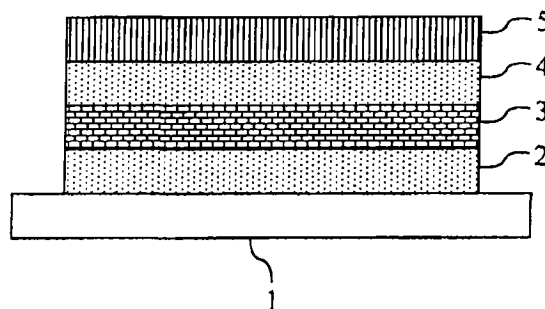
权利要求书3页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

用于装饰玻璃或陶瓷制品的方法、印刷设备和制剂

(57) 摘要

本发明涉及装饰玻璃或陶瓷制品的方法和印刷设备 (6), 其中颜料层 (3) 夹在两层玻璃料层 (2, 4) 中间, 其中通过或者可以通过喷墨式印刷工艺至少印刷颜料制剂层 (3) 和上面的玻璃料制剂层 (4)。



1. 装饰玻璃或陶瓷制品的方法,其包括下列工艺步骤:
 - 涂敷基底 (1),通过:
 - 涂覆玻璃料制剂的下层 (2);
 - 借助喷墨式印刷工艺将图像直接涂覆到所述玻璃料制剂的下层 (2) 上,其中所述图像为至少一层的由至少一种颜料制剂构成的颜料层 (3);
 - 通过喷墨式印刷工艺将玻璃料制剂的上层 (4) 涂覆于所述由至少一种颜料制剂构成的颜料层 (3) 上;
 - 将具有下层 (2)、颜料层 (3) 和上层 (4) 的玻璃或陶瓷制品至少加热至下层 (2) 和上层 (4) 玻璃料颗粒的熔化温度。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征为,以丝网印刷工艺或者通过喷墨式印刷工艺涂覆玻璃料制剂的下层 (2)。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征为,借助喷墨式印刷工艺将图像直接涂覆到所述玻璃料制剂的下层 (2) 上,其中所述图像为仅为一层的由至少一种颜料制剂构成的颜料层 (3)。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征为,所述基底 (1) 直接为玻璃或陶瓷制品。
5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征为,在加热前,向玻璃料制剂的上层 (4) 涂覆保护层 (5)。
6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征为,通过喷墨式印刷工艺进行涂覆。
7. 根据权利要求 5 所述的方法,所述保护层 (5) 为漆层。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征为,所述玻璃料制剂构成的下层 (2) 是玻璃或陶瓷制品上的最下层。
9. 根据权利要求 1、2、3、4 或 8 所述的方法,其特征为,所述玻璃料制剂构成的上层 (4) 是玻璃或陶瓷制品上的最上层。
10. 根据权利要求 5、6、7 或 8 所述的方法,其特征为,所述保护层 (5) 是玻璃或陶瓷制品上的最上层。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征为,所述基底 (1) 是转移媒介,且所述下层 (2)、颜料层 (3)、上层 (4) 和保护层 (5) 从所述转移媒介剥离并在加热前转移到玻璃或陶瓷制品上。
12. 用于装饰玻璃或陶瓷制品的印刷设备,其包括至少一个印刷头装置 (7),该印刷头装置 (7) 具有至少一个提供玻璃料制剂的印刷头和至少一个提供颜料制剂的印刷头,其中所述印刷头装置 (7) 相对于待印刷的基底 (1) 在沿着传送轴 (10) 以及沿着与传送轴 (10) 垂直的印刷轴 (8) 方向上可运动。
13. 根据权利要求 12 所述的印刷设备,其为用于实施根据权利要求 1-11 中任一项方法的印刷设备。
14. 根据权利要求 12 所述的印刷设备,其特征为,在印刷头装置 (7) 中,将所述至少一个提供玻璃料制剂的印刷头在相对于印刷头装置 (7) 的基底 (1) 传送方向上设置在所述至少一个提供颜料制剂的印刷头的后方或前方。
15. 根据权利要求 14 所述的印刷设备,其特征为,在印刷头装置 (7) 中,特别是印刷方向 (11) 上,在所述提供玻璃料制剂的印刷头前方或后方的相对于印刷头装置 (7) 的基底

(1) 传送方向前和 / 或后和 / 或上设置有至少一个提供保护层制剂的印刷头。

16. 根据权利要求 15 所述的印刷设备,其特征为,所述保护层制剂为漆制剂。

17. 根据权利要求 12 ~ 15 中任一项的印刷设备,其特征为,所述印刷头装置 (7) 包括至少一种干燥装置和 / 或固化装置 (15)。

18. 根据权利要求 17 所述的印刷设备,其特征为,所述干燥装置和 / 或固化装置 (15) 为 IR 辐射器。

19. 根据权利要求 17 所述的印刷设备,其特征为,所述干燥装置和 / 或固化装置 (15) 在印刷方向 (11) 中设置在所述印刷头前方和 / 或后方。

20. 用于装饰玻璃或陶瓷制品的玻璃料制剂,所述玻璃料制剂

- 含有熔化温度在 500℃ ~ 1200℃ 温度范围的玻璃料颗粒,
- 含有的固体的重量分数为 20% ~ 60%, 和
- 固体的沉降速率最大为 1mm/ 分钟, 和
- 在 20℃ ~ 40℃ 的温度范围内,粘度为 0.002 ~ 0.05Pas, 和
- 含有至少一种分散剂, 和
- 含有至少一种溶剂。

21. 根据权利要求 20 所述的用于装饰玻璃或陶瓷制品的玻璃料制剂,其为用于根据权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的方法中的和 / 或用于使用根据权利要求 12 ~ 19 中任一项所述的装置印刷基底的玻璃料制剂。

22. 根据权利要求 20 所述的用于装饰玻璃或陶瓷制品的玻璃料制剂,其特征为,所述固体为玻璃料颗粒。

23. 用于装饰玻璃或陶瓷制品的颜料制剂,所述颜料制剂

- 含有至少一种无机颜料, 和
- 含有的固体的重量分数为 20% ~ 60%, 和
- 固体的沉降速率最大为 1mm/ 分钟, 和
- 在 20℃ ~ 40℃ 的温度范围内,粘度为 0.002 ~ 0.05Pas, 和
- 含有至少一种分散剂, 和
- 含有至少一种溶剂。

24. 根据权利要求 23 所述的用于装饰玻璃或陶瓷制品的颜料制剂,其为用于根据权利要求 1 ~ 11 中任一项所述方法中的和 / 或用于使用根据权利要求 12 ~ 19 中任一项的印刷设备印刷基底的颜料制剂。

25. 根据权利要求 23 所述的用于装饰玻璃或陶瓷制品的颜料制剂,其特征为,所述固体为颜料。

26. 具有烧制后的层结构的玻璃或陶瓷制品,其中装饰包括:具有权利要求 20、21 或 22 所述特征的、由玻璃料制剂制备的最下层;具有权利要求 23、24 或 25 所述特征的、位于最下层上的由至少一种颜料制剂制备的层;以及具有权利要求 20、21 或 22 所述特征的、位于由至少一种颜料制剂制备的层上的由玻璃料制剂制备的最上层。

27. 用于装饰玻璃或陶瓷制品的转移媒介,使用具有权利要求 23、24 或 25 所述特征的颜料制剂层与具有权利要求 20、21 或 22 所述特征的玻璃料制剂构成的上层进行印刷,其中,向转移媒介上涂覆保护层和 / 或具有权利要求 20、21 或 22 所述特征的玻璃料制剂下

层。

28. 根据权利要求 27 所述的用于装饰玻璃或陶瓷制品的转移媒介,其特征为,所述保护层为漆层。

用于装饰玻璃或陶瓷制品的方法、印刷设备和制剂

发明领域

[0001] 本发明涉及根据权利要求 1 所述的装饰玻璃或陶瓷制品的方法、根据权利要求 20 所述的用于装饰玻璃或陶瓷制品的印刷设备、根据权利要求 30 所述的玻璃料 (Glas-Frit) 制剂、根据权利要求 39 所述的颜料制剂、根据权利要求 48 所述的玻璃料制剂和颜料制剂的组合、根据权利要求 50 所述的装饰后的玻璃或陶瓷制品,以及根据权利要求 51 所述的用于装饰玻璃或陶瓷制品的转移媒介。

[0002] 发明背景

[0003] US 6,694,885 B2 公开了一种制备陶瓷贴花 (Abziehbild) 的方法,其中首先通过胶黏的方法将熔剂层 (Flux-Schicht) 涂覆到转移媒介上,然后通过热转移印刷方法 (Thermotransferdruckverfahren) 将彩色图像印刷到溶剂层上。设置在彩色图像上的是熔剂保护层。可以任选在彩色图像层下方涂覆不透明层以及另一层熔剂胶粘剂层。热转移印刷的使用向待涂覆层的组成提出了特别的要求。例如,熔剂层必须含有蜡化合物。因为热转移印刷必须使用色带,所以其比较难于处理。

[0004] JP 2004-99432 A 公开了一种方法,其中首先将玻璃料层涂覆于基底上,然后通过喷墨式印刷将颜料层印刷于玻璃料层上,然后将包括两个层的基底加热 (即烧制) 至玻璃料层熔化。底部玻璃料层的设置确保了印刷后的图像层良好地粘附在基底上。该方法的一个缺点是:成品的光泽度和表面抛光与理想程度还有一定差距。

发明内容

[0005] 因此,本发明的目的是提供一种装饰玻璃或陶瓷制品的方法,通过此方法可获得高质量的、特别是高分辨率的具有有光泽和平滑表面的装饰。特别地,该方法还应当在装料量小时也使用经济。此外,本发明的目的还在于,提供一种用于装饰玻璃或陶瓷制品的印刷设备,使用该设备可以装饰出高品质的玻璃或陶瓷制品。特别地,该印刷设备还应当实现小装料量的经济的装饰。本发明的再一目的在于,提供适合用于喷墨式印刷工艺的用于制备高质量玻璃或陶瓷制品装饰的玻璃料制剂以及颜料制剂。本发明还提供了装饰后的玻璃或陶瓷制品以及可用于装饰玻璃或陶瓷制品的转移媒介。

[0006] 具有权利要求 1 所述特征的技术方案实现了优选适于装饰陶器或饮用玻璃杯的方法;具有权利要求 20 所述特征的技术方案实现了印刷设备;具有权利要求 30 所述特征的技术方案实现了玻璃料制剂;具有权利要求 39 所述特征的技术方案实现了颜料制剂;在权利要求 50 中给出了根据本发明的玻璃或陶瓷制品。在权利要求 51 中给出了实现转移媒介的技术方案。

[0007] 在各从属权利要求中给出了本发明另外的方案。本发明还包括两个或多个在说明书、权利要求书和 / 或附图中所公开特征的全部组合。

[0008] 具体地,对于本发明装饰玻璃或陶瓷制品的方法,本发明基于这样的想法:使用喷墨式印刷工艺印刷至少一种颜料制剂构成的层 (即构成真正图像的层) 和涂覆在该图像层上的玻璃料制剂构成的上层。通过使用喷墨式印刷工艺可能实现高分辨率的、高对比度的

和整体上高品质的、精细分布的层。此外,在玻璃或陶瓷制品装料量小时也能经济地印刷。例如通过丝网印刷工艺,可以将待涂覆的玻璃料制剂构成的底部涂覆于基底上,特别是直接涂覆于基底上,然而本文优选的还是使用喷墨式印刷工艺。本发明方法结束时是一个烧制过程,其中在 $500^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内烧制包括所有层的玻璃或陶瓷制品。烧制时须达到至少相当于两个玻璃料层中的玻璃料颗粒的熔化温度。在本发明范围内,可以使用相同的玻璃料制剂或不同的玻璃料制剂构成底部和上部玻璃料层。优选的是,玻璃料制剂层不含颜料。

[0009] 夹层样 (sandwichartig) 的层结构 (即将至少一种颜料制剂构成的层 (图像层) 埋在优选为单种的玻璃料制剂层的两层玻璃料制剂层之间) 具有多个优点。在玻璃或陶瓷制品上的最底部的玻璃料层保证了层结构对玻璃或陶瓷制品的良好粘附。最上部的玻璃料制剂层保护了位于其下方的颜料制剂层 (该颜料制剂层优选是至少一种颜料制剂构成的单个层), 并同时保证了高的光泽度和平滑的表面。本发明供选的方案是由至少一种颜料制剂构成的直接上下相叠的多个层, 其中这些层分别被包 (umrahmen) 在玻璃料制剂构成的各层中。

[0010] 在本发明第一供选的方案中, 基底直接是待装饰的玻璃或陶瓷制品。在这种情况下, 上述两层玻璃料层和至少一层颜料层的印刷顺序相当于在最终产品上的层的顺序。因此, 在直接位于玻璃或陶瓷基底上有作为助粘剂的玻璃料制剂构成的下层, 其优选以喷墨式印刷工艺涂覆于基底上下层。第二层是由一种或多种颜料制剂构成的至少一个层 (图像层), 其根据本发明通过喷墨式印刷工艺涂覆。在此印刷后的颜料制剂层上方设置至少一种玻璃料制剂构成的上层。在本发明另外的方案中, 该上层指最上层, 即最后一层。

[0011] 在本发明的设计方案中, 上层玻璃料制剂层不是最后一层, 而是最后一层的前一层, 在该层上涂覆着由保护层制剂、特别是漆层构成的最后一层保护层。当通过喷墨式印刷工艺同样地涂覆该第四层时, 对最终产品的品质尤为有利。因此, 优选这样完成该保护层: 在最终加热过程中燃烧或蒸发该层且不留下残余物。优选这样形成保护层: 该保护层在约 $200^{\circ}\text{C} \sim$ 约 400°C 的温度下, 即低于玻璃料层熔化温度的温度下已经至少部分液化, 因此保证了位于在其下方的层的粘合。优选的实施方案是: 在由玻璃料制剂构成的下层和玻璃或陶瓷制品之间不设有其他层, 即玻璃料制剂的下层相应地构成了玻璃或陶瓷制品上的最下层。

[0012] 有两个构建最上层的可能方案: 通过玻璃料制剂的上层构建成最上层, 或者通过任选的位于玻璃料制剂上层之上的保护层构建成最上层, 其中第二 (单个) 图像层由单种颜料制剂或由多种颜料制剂构成。在图像层由多种颜料制剂构成的所有情况下, 这些不同的颜料制剂能以层的方式 (即类似于第二层的下层), 或者以互相混合或彼此相邻的方式进行设置。还可以相似地想到的是, 在两层玻璃料层之间设置更多个、特别是两个分别由至少一种颜料制剂构成的层。然而, 优选的实施方案是使用单个由一种颜料制剂构成的层, 即总共为三层 (没有保护层) 或者总共为四层 (有保护层)。

[0013] 在本发明的第二供选方案中, 基底不直接是真正要装饰的产品, 即不是真正要装饰的玻璃或陶瓷制品, 而是一种转移媒介, 如水印贴花纸 (WaterSlide decal Paper)。优选的是在将所有层涂覆于转移媒介上之后, 先将层结构从转移媒介剥离下来, 特别是在水浴中进行剥离, 再将其涂覆于待装饰的玻璃或陶瓷制品上, 然后进行加热, 也就是将玻璃料层

焙烧至熔化。

[0014] 将层结构转移或涂覆于玻璃或陶瓷制品上可以这样进行：首先将层结构涂覆于转移媒介上也在玻璃或陶瓷制品上形成最下层，或类似地转化这些层，并且将最后涂覆的、特别是最后印刷的层构建为玻璃或陶瓷制品上的最下层。优选的是后一个方案（最佳模式）。

[0015] 特别地，为了在剥离过程中保护层结构，在本发明的设计方案中，在将层从转移媒介上剥离下来之前，优选通过喷墨式印刷工艺将保护层、特别是漆层涂覆于玻璃料制剂构成的上层上。然后，该最后涂覆的、转移媒介上的上层优选也在玻璃或陶瓷制品上构建成为最上层（保护层）。

[0016] 将保护层作为最上层涂覆于转移媒介上的供选方案还可以这样进行：将保护层作为最下层，即直接涂覆于转移媒介上，其中在首先涂覆的、优选为印刷的保护层上涂覆由两层玻璃料层和至少一层夹在其中的颜料层所构成的夹层结构。在这种情况下，最后涂覆的玻璃料层在待装饰玻璃或陶瓷制品上构成了最下层。如此保证了玻璃或陶瓷制品的保护层位于表面上，并因此能烧制/蒸发而不留下残余物，并且在该烧制/蒸发过程中不损害任何存在于其上部的层。

[0017] 上述实施方案的特征在于将保护层直接设置于转移媒介上，这样具有明显的优点。例如大规模提供具有保护层的转移媒介，并且将此优化的转移媒介作为印刷基础材料是可能的。必要时甚至还可以考虑到，大规模提供不仅具有保护层，还另外具有玻璃料制剂的下层的转移媒介是可能的，其中这两个层优选为干燥的并被夹在中间（*zwischengelagert*），然后在需要时借助喷墨式印刷工艺印刷颜料层和玻璃料制剂的上层。向转移媒介上涂覆保护层不是必须使用喷墨式印刷工艺，也可以使用例如丝网印刷工艺。这对已经涂覆于保护层上的玻璃料制剂下层也适用。这种大规模制备的转移媒介可以是被夹在中间的，并直接运送至最终用户（*Endanwender*），并且在那里通过喷墨式印刷设备进行印刷，其中将层结构从转移媒介上剥离下来，涂覆于玻璃或陶瓷制品上，然后与玻璃或陶瓷制品一起烧制。同样可以想到提供了一种转移媒介，将玻璃料制剂构成的下层通过例如丝网印刷工艺大规模地涂覆于该转移媒介上作为最下层下层下层。

[0018] 有不同的方案可以形成由至少一种颜料构成的至少一个层。特别为了改善对包围第二层的玻璃料层的增粘作用（*adhesion promotion*），将玻璃料物质混入颜料制剂层中是有利的。可以将玻璃料物质/玻璃颗粒直接引入至少一种颜料制剂中，这样就以一个共同的印刷头一起印刷该颜料制剂与玻璃料。还可以想到的是，将玻璃料制剂分装入不同的印刷头中，用相邻设置的印刷头同时印刷颜料制剂和玻璃料制剂。

[0019] 特别地，为了实现颜料制剂层所形成的图像的最佳光度（*Leuchtkraft*）和最佳色彩保真度，相反地，这样做是有利的：以（完全）不含玻璃颗粒的方式印刷至少一种颜料制剂的层，即不将玻璃料颗粒混入真正的颜料制剂中，也不将玻璃物质印刷入同时具有至少一种颜料制剂的层中。

[0020] 为了优化工艺速率，这样做是有利的：特别是通过印刷将至少两种待涂覆的的层以湿压湿（*nass-in-nass*）的方式印刷，也就是说至少一个层在涂覆、特别是印刷其下一层之前至少仍然是潮湿的。

[0021] 在将下一层涂覆、特别是印刷在这些层上之前，当特别用红外辐射器干燥和/或固化这些层中的至少一层时，可以改善最终产品的品质。对此，至少一些层优选含有 UV 固

化物质,特别是树脂。

[0022] 在涂覆上述层之后优选立即进行干燥和 / 或固化。可以这样实现高加工速率:除了至少印刷由至少一种颜料制剂构成的至少一层以及印刷由玻璃料制剂构成的上层外,全部喷墨式印刷工艺在线 (inline) 进行。还可以想到的是,在线涂覆、特别是印刷全部层。在线印刷颜料层是有利的,并且上部玻璃料制剂层使用预制的转移媒介也是有利的,在该预制的转移媒介上已经优选以喷墨式印刷工艺印刷了保护层和 / 或玻璃料制剂的下层。

[0023] 在线生产是有利的,特别是当印刷颜料层和上部玻璃料制剂层的至少一种喷墨式印刷工艺,优选是全部喷墨式印刷工艺通过公用的印刷头装置进行时,其中该印刷头装置具有用于不同层的不同印刷头。在印刷头装置与待印刷的基底相对运动期间,由此可以同时印刷相邻排列的并且位于一定高度上的层是可能的。

[0024] 本发明特别提出了一种印刷设备用于为了实施上述方法的喷墨式印刷工艺,该印刷设备具有至少一个公用的可移动印刷头装置 (可调滑轨 (Verstell Schlitten)),其中该印刷头装置包括至少一个提供玻璃料制剂的印刷头和至少一个提供颜料制剂的印刷头。使用的印刷头优选为按需喷墨 (Drop-on-Demand) 印刷头。所述的印刷设备特别适合用于将至少一种颜料层和上部玻璃料制剂层印刷于至少一层玻璃料制剂层的下层上。若需要时,该印刷设备或者该印刷设备的印刷头装置可以这样进一步改进:还可以用公用印刷头装置印刷其他层,即玻璃料制剂的下层和 / 或保护层。为了在基底 (为玻璃或陶瓷制品或转移媒介) 上实现平面印刷 (flächigen Druck),印刷头装置相对于基底在沿着传送方向上以及沿着与传送方向垂直的方向上是可运动的。这种各自运动可以这样实现:仅将印刷头装置或仅将基底设置成可移动。然而优选的实施方案是:印刷头装置仅沿着印刷轴是可移动的,基底仅沿着与印刷轴成 90° 走向的传送轴是可移动的。

[0025] 优选的装置是至少一个用于玻璃料制剂的印刷头和至少一个用于颜料制剂的印刷头的装置,其中两个印刷头在基底的传送方向上前后依次排列。例如当将印刷头装置用于印刷已经涂覆有底部玻璃料制剂层的预制转移媒介时,则在基底的传送方向上优选将该用于玻璃料制剂的印刷头设置于颜料制剂的印刷头后方,以便于当基底进入用于玻璃料制剂的印刷头的作用范围时,颜料制剂已经被印刷。

[0026] 当将所有优选的三个夹层通过喷墨式印刷工艺印刷时,有利的是:(在基底的传送方向上)在至少一个用于颜料制剂的印刷头的前方和后方设置至少一个用于玻璃料制剂的印刷头。

[0027] 如果该印刷头装置还用于印刷上述的保护层,则设置至少一个用于保护层制剂的印刷头是有利的。在直接印刷基底时,优选将该用于保护层制剂的印刷头设置在基底传送方向上的最前部位置。如果印刷的是转移媒介,则用于保护层制剂的印刷头的设置取决于:该保护层是作为最下层直接涂覆于转移媒介上,还是该保护层涂覆于玻璃料制剂的上层上。在后一种情况下,优选将该至少一个用于保护层制剂的印刷头设置于基底传送方向上的最前部位置,否则设置在最后部位置上。

[0028] 此外,还可以想到的是,在印刷方向上在用于玻璃料制剂的印刷头的前方或后方,另外使用或者供选使用至少一个用于保护层制剂的印刷头。然而在这种情况下,印刷头必须在印刷方向上能反复移动并无需传送基底,才能实现涂覆上下依次排列的层。

[0029] 优选地,印刷设备具有在涂覆下一层之前用于干燥和 / 或固化单个层的干燥装置

和 / 或固化装置。特别有利的是在印刷方向上印刷头的后方将干燥和 / 或固化装置、特别是 IR- 辐射器 (IR-Strahler) 安装于印刷头装置上, 这样可以通过干燥和 / 或固化装置对刚印刷的层立即进行干燥和 / 或固化。

[0030] 特别地, 对于将玻璃料物质混合于颜料制剂层中, 有利的是在印刷方向上将提供玻璃料的印刷头安装于提供颜料制剂印刷头前方和 / 或后方。这使得至少一种玻璃料制剂和至少一种颜料制剂可以同时流入至少一种颜料制剂的至少一个层、优选单个层成为可能。特别是当颜料制剂不含玻璃料时, 可以不使用这样的设置。

[0031] 在本发明一个可能的实施方案中, 印刷头装置具有在传送方向上前后依次排列的至少两排印刷头, 其中在每排印刷头中交替设置有提供玻璃料制剂和颜料制剂的印刷头。然而, 在此实施方案中, 基底位置上的点必须由印刷设备反复经过, 并且在传送方向之间不发生基底移动 (Substratvorschub), 从而实现多个上下依次排列的层。

[0032] 优选的实施方案是: 印刷头装置具有在传送方向上前后依次排列的、沿着印刷轴延伸的至少两排印刷头, 其中在印刷设备的第一排中的印刷头设置有前后依次排列的、特别提供颜料制剂印刷头, 和在第二排中设置有 (优选仅) 提供玻璃料制剂印刷头。优选的是, 分别至少有一个印刷头设置为蓝绿色、紫红色、黄色和黑色, 其中通过至少两个、优选全部的提供颜料制剂的印刷头制备颜料制剂的层, 即实际图像。

[0033] 优选地, 将至少一排提供保护层制剂的印刷头设置相对于印刷头装置的基底传送方向上并在第二排提供玻璃料制剂印刷头的前方和 / 或后方。

[0034] 当通过喷墨式印刷工艺涂覆第一层玻璃料制剂时, 有利的是在基底的传送方向上, 分别在颜料制剂印刷头两侧的前方和后方设置一排提供玻璃料制剂印刷头。

[0035] 本发明还提供了一种用于装饰玻璃或陶瓷制品的玻璃料制剂, 该制剂因其组成而适合用于喷墨式印刷工艺中, 优选用于使用了上述印刷设备的喷墨式印刷工艺中进行涂覆。根据本发明的玻璃料制剂因其玻璃料颗粒的熔化温度在约 500°C ~ 约 1200°C 、优选在约 750°C ~ 约 900°C 的温度范围而出色。包含玻璃料颗粒的玻璃料制剂的固体重量分数为约 20% ~ 约 60%。必须的是固体的沉降速率最大为 1mm/ 分钟, 且玻璃料制剂在约 20°C ~ 40°C 的温度范围内的粘度为约 0.02Pas ~ 约 0.05Pas。玻璃料制剂还包含至少一种分散剂和至少一种溶剂。分散剂的作用是保证玻璃料制剂的化学稳定性, 同时保证固体组分较低的沉降速率。这样得到的玻璃料制剂特别适合用于喷墨式印刷头, 优选适于按需喷墨印刷头。根据本发明的组成提供了具有良好的再分散性的均匀的分散体。良好的再分散性对于长时间保存而不混合的玻璃料制剂是有利的。优选这样进行玻璃料制剂的再分散: 以约 120 转 / 分钟的搅拌速度来搅拌再分散的玻璃料制剂 5 分钟。对颗粒生长的稳定性优选为: 在约 45°C 的温度下一周后, 观察到平均颗粒直径的增加小于 10%。在喷墨式印刷机中使用颜料制剂或玻璃料制剂时, 一次抽送过程 (再循环) 就足够使 90% 的所包含的固体在 100 天后仍保持分散。为了进一步改善这个值, 可以任选地在印刷设备中设置搅拌装置。此外, 均匀分散体在真正的印刷过程中起到积极作用, 这是因为防止印刷头喷嘴的堵塞。此外, 颗粒生长的高稳定性对减少印刷头喷嘴的堵塞倾向也有积极作用。这种性质最终在产生了装饰的杰出外观以及印刷层针对光照、潮湿和其他环境影响的强抵抗能力。

[0036] 在本发明的一个设计方案中有利的是, 玻璃料制剂的固体的 d_{50} 值 (颗粒粒径分布的中值) 为约 $1\mu\text{m}$ ~ 约 $10\mu\text{m}$, d_{50} 值优选为约 $1\mu\text{m}$ ~ 约 $5\mu\text{m}$, 更优选为约 $1\mu\text{m}$ ~ 约 $2\mu\text{m}$ 。

[0037] 为了能通过喷墨式印刷工艺、优选通过带有按需喷墨印刷头的喷墨式印刷工艺实现玻璃料制剂的优化涂覆,这样做是有利的:玻璃料颗粒在全部玻璃料制剂中的重量分数为约 40%~60%,优选为约 50%。分散剂的重量分数优选约为玻璃料制剂总重量的 7%~18%,优选约 12.5%。在本发明一个特别优选的实施方案中,最大玻璃料颗粒直径为约 3 μm ,优选为约 2.7 μm 。特别有利的是最大玻璃料颗粒直径小于 2 μm 。

[0038] 已确定有利的是使用双丙酮醇作为溶剂,特别是其重量分数为约 30%~约 40%,优选为约 36%。双丙酮醇具有良好的挥发平衡,其一方面保证了在基底上的合理的干燥时间,另一方面是在印刷头喷嘴的蒸发不会过快。双丙酮醇的表面张力优选为大于 30Dyn/cm,因此玻璃料制剂可通过喷墨式印刷工艺最佳地印刷。

[0039] 玻璃料制剂优选含有聚合物粘结剂,其优选的重量分数为约 0.5%~约 2%。已确定使用苯乙烯-丙烯酸共聚物作为聚合物粘结剂,或者聚合物粘结剂包括苯乙烯-丙烯酸共聚物,均有利于玻璃料制剂的稳定性。

[0040] 此外,添加硅酸是有利的,优选以约 0.5%~约 1.5%的重量分数。添加硅酸(Kieselsaeure)(二氧化硅(silica))对分散体的化学稳定性有积极作用,因为这样改善了分散剂对玻璃料颗粒表面的吸附,并因此延缓了或者防止了颗粒生长。添加硅酸还引起了较低的沉降速率和避免了絮凝现象的出现,这是因为沉降的物质易于再分散。

[0041] 低粘度对玻璃料制剂是有利的。粘度优选为约 0.002Pas~约 0.03Pas。更优选的是在约 20°C~约 40°C的温度范围内,粘度为约 0.002Pas~0.02Pas。

[0042] 玻璃料制剂特别优选的实施方案是不含颜料的玻璃料制剂。

[0043] 本发明还提供了一种用于装饰玻璃或陶瓷制品的颜料制剂,该颜料制剂特别因为极其适于喷墨式印刷工艺而出色。本发明的颜料制剂是一种具有良好再分散性质的均匀分散体。优选这样进行颜料制剂的再分散:以约 120 转/分钟的搅拌速度来搅拌再分散的玻璃料制剂 5 分钟。此外,该颜料制剂对颗粒生长的稳定性优选为:在约 45°C 的温度下一周内,观察到的颗粒生长优选小于 10%。在喷墨式印刷机中使用颜料制剂或玻璃料制剂时,一次抽送过程(循环过程)就足够使 90%的所包含的固体在 100 天后仍保持分散。为了进一步改善这个值,可以任选地在印刷设备中设置搅拌装置。该颜料制剂因其均匀分散性而特别适合于用喷墨式印刷头、尤其是按需喷墨印刷头进行印刷。有利地防止了印刷头喷嘴的堵塞。此外,用这种颜料制剂印刷的层可耐受光照、潮湿和其他环境条件。另外,用这种颜料制剂制备的图像具有高对比度的、高光度以及出色的总体外观。

[0044] 根据本发明,颜料制剂包含至少一种无机颜料。其固体重量分数(包括无机颜料)为约 20%~约 60%,其中固体的沉降速率最大为 1mm/分钟。在约 20°C~约 40°C 的温度范围内,粘度优选低于约 0.05Pas。颜料制剂还包含至少一种分散剂以及一种溶剂。分散剂的作用是提供良好的化学稳定性以及固体组分较低的沉降速率。

[0045] 在本发明的进一步改进的方案中,颜料制剂中的固体颗粒粒径分布的 d_{50} 值为约 1 μm ~约 10 μm ,优选为约 1 μm ~5 μm 。

[0046] 优选的颜料制剂是,其中颜料的重量分数为约 40%~约 60%,优选约 50%~约 60%。分散剂的重量分数优选为约 8%~约 15%,更优选为约 10%~约 12%。颜料直径优选为最大约 2.7 μm ,更优选为最大约 1.5 μm 。颜料直径特别优选为的小于 1 μm 。

[0047] 优选的实施方案是使用双丙酮醇作为溶剂。双丙酮醇具有良好的挥发平衡性,这

就实现基底上合理的干燥时间,同时防止了印刷头喷嘴的过快蒸发。使用的双丙酮酮的表面张力优选为大于 30Dyn/cm,这样颜料制剂就适用喷墨式印刷工艺进行印刷。添加双丙酮醇还防止了液滴的形成 (Tropfenbildung),以及印刷头内或印刷头上的沉淀。

[0048] 添加聚合物粘结剂是优选的,优选的添加量为约 0.5%~约 2%重量分数。特别有利的是聚合物粘结剂包括苯乙烯-丙烯酸聚合物,或者由这种聚合物组成。

[0049] 添加硅酸是有利硅酸的,特别是添加量为约 0.5%~约 1.5%重量分数。硅酸通过改善分散剂对颜料表面的吸附而有利于分散体的化学稳定性。这防止了颗粒的快速生长。硅酸还保证了较低的沉降速率,抑制了絮凝的出现,其中沉淀的固体由于颜料制剂的总组成易于再分散。

[0050] 特别优选的是,在约 20°C~40°C 的温度范围内的粘度为约 0.02Pas~约 0.03Pas,优选约 0.002Pas~0.02Pas。

[0051] 在颜料制剂的一个可能的技术方案中,颜料制剂包含 10%~30%重量分数的玻璃料颗粒。在本发明的进一步的改进方案中,玻璃料颗粒最大直径为约 3 μ m,优选为约 2.7 μ m,特别为约 2 μ m,更优选约 1.5 μ m 或小于 1 μ m。在本发明的进一步的改进方案,当玻璃料颗粒粒径分布的 d_{50} 值为约 1 μ m~约 10 μ m 时是特别有利的。颗粒粒径分布的 d_{50} 值优选为约 1 μ m~约 5 μ m。

[0052] 供选地,颜料制剂可不含玻璃颗粒。这个实施方案可以实现关于对比度和光度 (Leuchtkraft) 的最佳印刷品质。

[0053] 使用的保护层制剂优选是漆层,特别是在添加了二甲苯和/或二醇乙酸酯 (Glycolacetat)、特别是丁二醇乙酸酯的情况下。

[0054] 本发明不仅分别提供了玻璃料制剂和颜料制剂,还另外提供了用于装饰玻璃或陶瓷的玻璃料制剂和颜料制剂的组合,特别是通过喷墨式印刷工艺涂覆制剂的方式。通过玻璃料制剂和颜料制剂间的协同作用使得制备出高品质、高对比度以及高分辨率的装饰成为可能。

[0055] 本发明还涉及涂覆了上述玻璃料制剂以及颜料制剂以及烧制后的玻璃或陶瓷制品。

[0056] 本发明还涉及设有底部保护层、特别是设有漆层的预制的转移媒介。优选在最底部保护层上另外涂覆第一玻璃料制剂层。供选地,可以想到的是在转移媒介上仅设置第一层玻璃料制剂层作为最下层,其中预制转移媒介适合通过喷墨式印刷工艺与上述层、至少一层颜料制剂和上述玻璃料制剂层的一起印刷。优选的是,对在转移媒介上涂覆的一个或多个层进行干燥和/或固化,以实现储存和运输该转移媒介。

[0057] 现在将根据附图在下文中说明本发明的示例性的实施方案。这些附图不是一定成比例的呈现本发明;相反地,以示意性和/或轻微变形的形式展示了用于说明本发明的附图。作为从附图中直接得到的指导可以参见相关的现有技术。这里应考虑到,对实施本发明的相关形式和细节的各种改进和改变是不偏离本发明的总体构思的。本发明在说明书、在附图以及在权利要求书中公开的特征可以单独地也可以以任意组合的形式用于本发明的技术方案。在说明书、在附图以及在权利要求书中公开的特征中至少两个特征的所有组合均落入本发明范围内。本发明的总体构思并不局限于下文呈现和描述的优选实施方案,也不受限于在权利要求书中所要求保护的主体。所给出的数值范围公开了所述极限值内的

所有值以及该极限值,并且可以任意使用,也是所要求保护的。

附图说明

- [0058] 图 1 :印刷有四个上下依次排列的层的基底,
 [0059] 图 2 :印刷有四个层的基底的供选的实施方式,
 [0060] 图 3 :包括印刷头装置和基底的印刷设备的示意图,其中基底可在传送方向上移动,
 [0061] 图 4 :供选的印刷头装置的示意图,和
 [0062] 图 5 :供选的印刷头装置的示意图。
 [0063] 在各附图中,相同的构件以及功能相同的构件均用相同符号标出。

具体实施方式

[0064] 首先在下表 1 中记载了四种不同的颜料制剂、玻璃料制剂和保护层制剂的优选组成(最佳模式)。

[0065] 表 1

[0066]

	颜料制剂 蓝绿色	颜料制剂 紫红色	颜料制剂 黄色	颜料制剂 黑色	玻璃料 制剂	保护层 制剂
溶剂 :双丙酮醇	55.1	51.8	51.2	39.6	48.6	
分散剂 : Disperbyk 168		8.0	8.0	9.9	10.0	
分散剂 : Tego Disperse 610S	3.9					
粘合剂 / 树脂 : Joncryl 678	1.6	0.3	0.3	1.0	0.4	
硅酸 Cab-O-Sil M5			0.7		1.2	
颜料 : Mason Color Vivid Blue 6306	39.4					
颜料 : Ferro Magenta 171710		39.9				

颜料： Mason Color Canary Yellow 6410			39.8			
Mason Color Black Onyx 6612				49.5		
玻璃料： Ferro Frit 10169					39.8	
漆： Ferro Lacquer 83894						25.0
二甲苯						58.3
乙酸丁二醇酯						16.7

[0067] 在图 1 中显示了基底 1,其直接为待装饰的玻璃或陶瓷制品,或者为转移媒介。例如通过丝网印刷工艺,但是优选喷墨式印刷工艺将玻璃料制剂的下层 2 涂覆于该基底上。优选在涂覆直接位于该第一层上的层 3 前,干燥和 / 或固化该第一层。此颜料层 3 由多层颜料制剂构成。其中,使用的颜料制剂有蓝绿色、紫红色、黄色和黑色。构成颜料层 3 的所有颜料制剂可以通过喷墨式印刷工艺进行涂覆。

[0068] 特别是在干燥和 / 或固化颜料层 3 后,通过喷墨式印刷工艺将玻璃料制剂构成的上层 4 涂覆于颜料层 3 上。用于上层玻璃料制剂层的玻璃料制剂优选为与用于构建下层 2 的玻璃料制剂相同。然而若需要时也可以使用不一样的玻璃料组合物。在优选干燥的玻璃料制剂构成的上层 4 上任选直接涂覆层 5,优选通过喷墨式印刷工艺进行该涂覆。最上层 5 为漆层(保护层)。在最终的工艺步骤中,在约 850℃ 下烧制带有四层 2、3、4、5 的基底 1。最上层 5(保护层)在约 250℃~约 350℃ 下液化,并且该层在烧制过程中消失且无残余物残留。

[0069] 当根据图 1 的基底 1 是转移媒介,例如是水印贴花纸时,首先优选将四个层 2、3、4、5 特别在水浴中从基底 1 剥离,并涂覆于待装饰的玻璃或陶瓷制品上。优选的是将玻璃料制剂的下层 2 也构建成玻璃或陶瓷制品上的最下层。如果在玻璃料制剂的上层 4 的上方没有其他层,可以想到的是,将玻璃料制剂的上层 4 构建成待装饰的玻璃或陶瓷制品上的最下层。重要的是将包围颜料制剂的第二层 3 的层 2、4(即玻璃料制剂层)中的一层构建成待装饰的玻璃或陶瓷制品上的最下层。通过这样做,整个层结构最佳地粘附在最终产品上。在烧制过程后的最上面的玻璃制剂层提供了印刷图像光滑的表面和有光泽的外观。

[0070] 图 2 中显示了层结构的供选的实施方式。在根据图 2 的实施方式中,在图面底部设置的基底为转移媒介。在该转移媒介上涂覆作为最下层的保护层 5(保护层制剂)。对此,例如丝网印刷工艺或喷墨式印刷工艺较为适合。在最底部的保护层 5 上,特别是在该层干燥或固化后,涂覆玻璃料制剂的下层 2,特别是通过丝网印刷工艺或借助喷墨式印刷工艺进行涂覆。通过喷墨式印刷工艺在干燥的玻璃料制剂下层上印刷颜色为蓝绿色、紫红色、黄色和黑色颜料制剂中的至少一种、优选多种构成的层。在颜料制剂的层 3 干燥后,通过喷墨

式印刷工艺直接在上面印刷玻璃料制剂的上层 4。在玻璃料制剂的上层 4 干燥和 / 或固化后,将由最底部的保护层 5、直接位于层 5 上的玻璃料制剂层 2、直接位于层 2 上的颜料制剂层 3 和直接位于层 3 上的玻璃料制剂上层 4 从基底 1 剥离,特别是在水浴中剥离,并涂覆于玻璃或陶瓷制品上以将玻璃料制剂的上层 4 构建成玻璃或陶瓷制品上的最下层。

[0071] 优选将由至少一种颜料制剂的层 3 和涂覆于其上的玻璃料制剂上层涂覆于已经具有保护层 5 和玻璃料制剂的下层 2 的预制转移媒介 1 上。优选用印刷设备(将在下文中说明)在线涂覆至少一种颜料制剂的层 3 和玻璃料制剂的上层 4。

[0072] 图 3 中图示了这种印刷设备 6 的一种可能的结构。该印刷设备 6 包括印刷头装置 7,该印刷头装置 7 可以以滑轨方式沿印刷轴 8 移动。设置在传送带 9 上的基底 1 沿着与印刷轴 8 垂直的传送轴 10 移动。在所示实施例的印刷过程中,在印刷方向 11 上移动印刷头装置 7。在印刷过程之后,即在印刷头装置 7 回复到沿着与印刷方向 11 相反的印刷轴 8 的情况下,将基底 1 在传送方向 12 上移动。还可以考虑到在两个印刷轴方向都进行印刷,在这种情况下,在印刷设备中的一个印刷过程结束后移动基底 (Substratvorschuss)。

[0073] 印刷头装置 7 包括沿着印刷轴 8 延伸的、在传送方向 12 上前后依次排列的两排 (13,14) 印刷头 13a、13b 以及 14a ~ 14d。所有印刷头 13a、13b 以及 14a ~ 14d 均为按需喷墨印刷头。

[0074] 基底传送方向 12 上前排 13 的印刷头 13a 在图面左侧,其提供玻璃料制剂,在图面中与其相邻设置的印刷头 13b 提供保护层制剂。

[0075] 第二排 14 中的印刷头 14a ~ 14d 提供不同的颜料制剂。这里,印刷头 14a 提供蓝绿色颜料制剂、印刷头 14b 提供紫红色颜料制剂、印刷头 14c 提供黄色颜料制剂和印刷头 14d 提供黑色颜料制剂。

[0076] 当用印刷设备 6 制备例如图 1 中所示的示例性实施方案时,首先通过印刷头 13a 在基底 1 上设置玻璃料制剂的下层 2;在每次印刷过程中,印刷头装置从图面左侧向图面右侧移动、也即在印刷方向上移动,随后基板在传送方向 12 上移动相应于基底 1 的印刷头宽度的量。

[0077] 因此,将基底 1 逆着传送方向 12 回调,在一次印刷过程中用同时工作的印刷头 14a ~ 14d 涂覆颜料制剂层。同时,由印刷头 13a(图面中再上面一排)向上述印刷步骤中涂覆的颜料制剂层涂覆上部的玻璃料制剂层 4。然后,将基底 1 沿传送方向 12 再次移动相应于印刷头宽度的量,由此通过印刷头 14a ~ 14d 再涂覆另一层颜料制剂层,同时通过印刷头 13a 在先前涂覆的颜料制剂层 3 上涂覆玻璃料制剂的上层 4,等等。在以这种方式将上部玻璃料制剂层涂覆在基底 1 上之后,在传送方向 12 相反的方向上分步移动基底 1,其中在传送步骤之间,借助印刷头 13b 用保护层制剂印刷上部玻璃料制剂层 3。

[0078] 在每层印刷好后,通过自动同步的干燥装置 15、特别是红外辐射器干燥该如此印刷的层。

[0079] 在未说明的供选的实施实施方案中,其中在传送方向 12 上在用于提供颜料制剂的印刷头的排 14 的前方或后方,分别设置至少一个、优选一排用于提供玻璃料制剂的印刷头,以实现在线印刷底部玻璃料制剂层以及上部玻璃料制剂层。任选地,用于涂覆保护层制剂的至少一个印刷头位于传送方向 12 上并在该夹层样装置的若干排印刷头的前方或后方。

[0080] 图 4 图示了印刷头装置 7 的供选的实施实施方案。印刷头装置 7 具有两排 16、17 印刷

头,其中,印刷头 16a、16c 和 16e 以及印刷头 17b、17d 和 17e 分别是提供玻璃料制剂的印刷头,印刷头 16b、16d、17a 和 17e 分别是提供颜料制剂的印刷头,其中印刷头 17a、16b、17c 和 16d 提供具有不同的颜色(蓝绿色、紫红色、黄色、黑色)的颜料制剂。两个在图面侧面的印刷头 16f 和 17f 提供保护层制剂。

[0081] 图 5 图示了供选的印刷头装置 7。该印刷头装置 7 可以任选地配备有特别的位于侧面的干燥装置 15。根据图 5 的印刷头装置 7 具有四排 18、19、20、21 印刷头,其中在 18、19 这两排中分别设置有四个在印刷方向 8 中相邻排列的、提供不同的颜料制剂的印刷头。使用所示印刷头装置尤其可以印刷两个直接上下相邻的颜料层,其中颜料层被两个玻璃料层包住。除了这些四个印刷头之外,在每种情况下还存在两个用于玻璃料制剂的、用来将玻璃料颗粒混入颜料制剂层中的印刷头。若需要时,可以任选省略该(位于侧面的)玻璃料制剂印刷头。在图面中排 16、17 的上方,由六个分别仅提供玻璃料制剂印刷头组成的排 20 位于传送方向 12 上。位于图面上方(即在前述的传送方向 12 前部)设置有六个提供保护层制剂的印刷头的排 21。当需制备图 2 所示的解释性的实施方案并且转移媒介已经用保护层和玻璃料制剂下层涂覆时,可以不使用排 21。若需要时,也可以在传送方向前后依次设置更多个可彼此独立移动的印刷头装置,它们分别具有至少一个印刷头。

[0082] 任选地,在 18、19 排的印刷头下方还设置另一排提供玻璃料制剂的印刷头,特别是应当在线印刷全部层时。

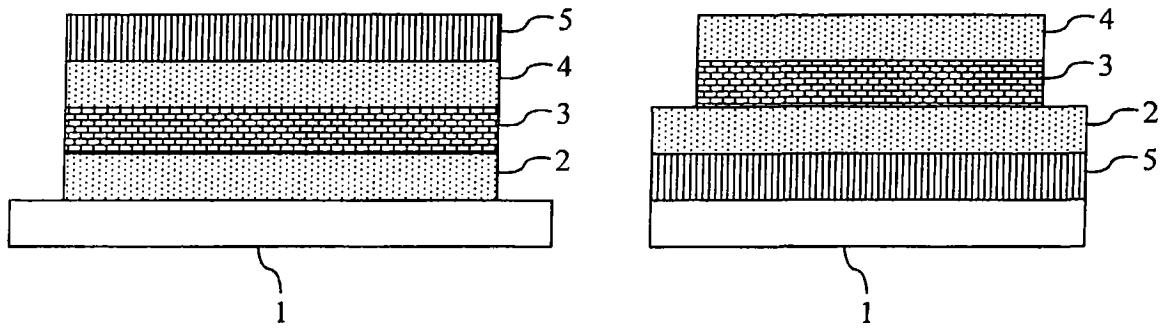


图 2

图 1

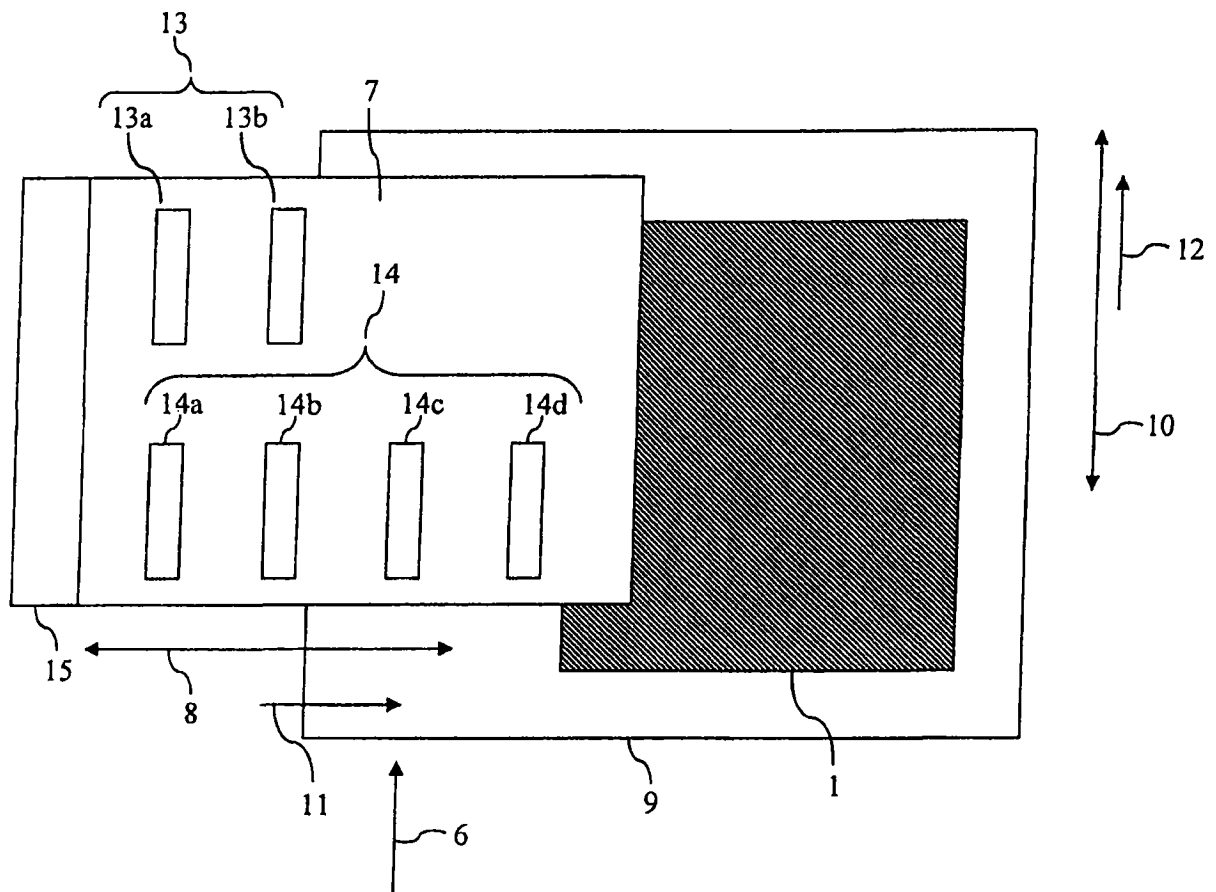


图 3

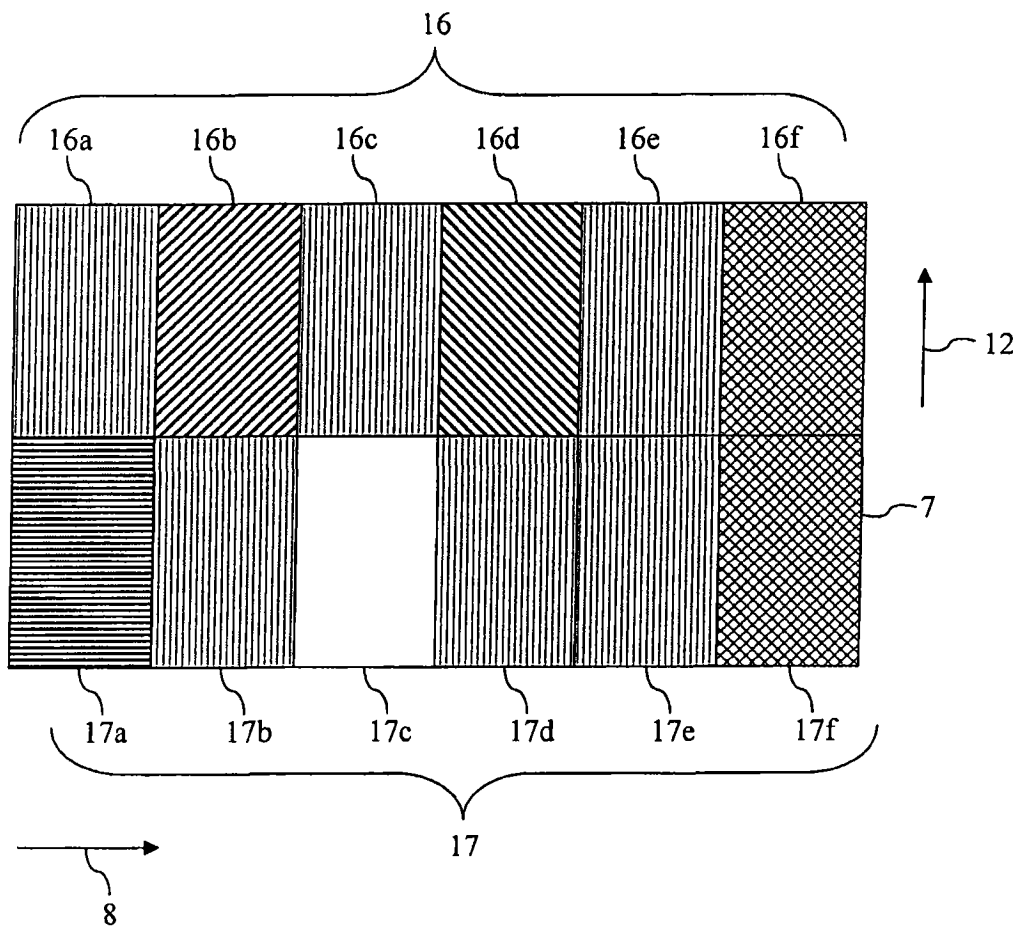


图 4

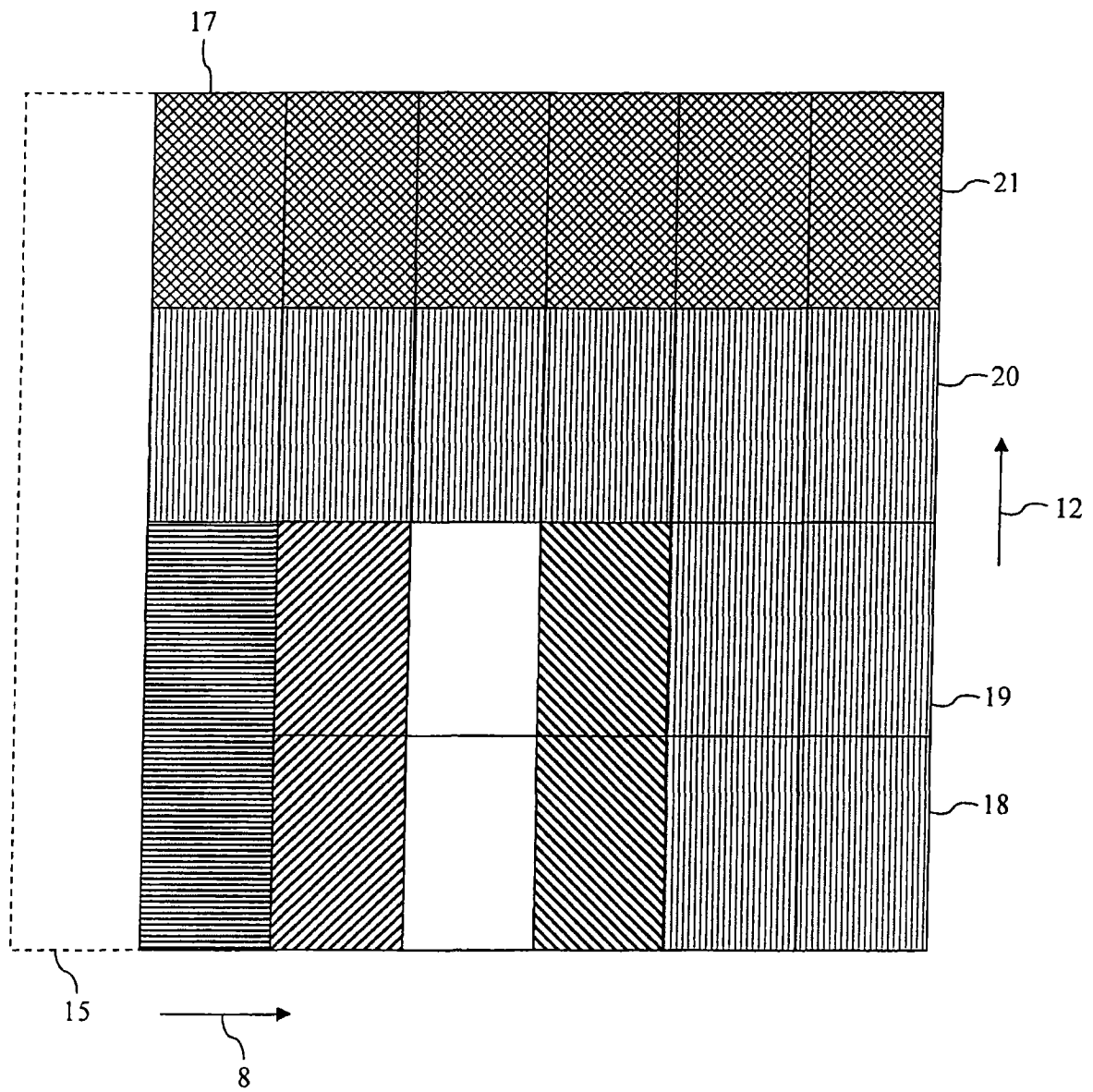


图 5