



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00792**

(22) Data de depozit: **02/10/2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2016** BOPI nr. **9/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**28/05/2010** BOPI nr. **5/2010**

(73) Titular:

- **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE STICLĂ S.A., B-DUL THEODOR PALLADY NR. 47, SECTOR 3, COD 032258, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **METAV - CERCETARE DEZVOLTARE S.A., STR.C.A.ROSETTI NR.31, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BTC GLASS DESIGN S.R.L., DRUM ÎNTRE TARLALE NR.41-45, SECTOR 3, COD 032982, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

- **ONOSE CRISTIAN, ALEEA CISLĂU NR.5, BL.3 D, SC.1, ET.3, AP.21, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **NICIU GHEORGHE HORAȚIU, ȘOS.PANDURI NR.60, BL.A, SC.B, ET.3, AP.71, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **RADU VASILE DOREL, STR.ODOBEȘTI NR.5 A, BL.Z 1A, SC.B, ET.3, AP.26, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **NICIU DANIELA ORTENSIA, ȘOS.PANDURI NR.60, BL.A, SC.B, ET.3, AP.71, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **ONOSE CARMEN SUZANA, ALEEA CISLĂU NR.5, BL.3D, SC.1, ET.3, AP.21, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **STROESCU HERMINE MARIA, STR.BADEA CĂRȚAN NR.9, BL.18, ET.4, AP.21, SINAIA, PH, RO;**
- **IONCEA ANGHEL, ȘOS.MIHAI BRAVU NR.122, BL.D 27, SC.B, ET.8, AP.72, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **PREDA VALENTIN, ȘOS.NICOLAE TITULESCU NR.92, BL.13, SC.2, ET.3, AP.52, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- RO 125204 B1; US 5443628 A;**
- FR 2612458 A1**

(54) **PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA DIGITALIZATĂ A DECORULUI VITROS**



# RO 125446 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de obținere a decorurilor vitroase pe suprafața  
produselor din sticlă.

3           Procedeul de obținere digitalizată a decorului vitros descris în invenție mărește  
productivitatea în industria sticlei, și ieftinește decorul vitros aplicat.

5           Tehnica printării cu jet de cerneală este cunoscută și perfecționată continuu.  
În principiu, procedeul permite ejectarea unor picături de cerneală pe o suprafață, și  
7 controlul electronic al cantității de picături de cerneală depuse pe substrat, în funcție de  
necesitatea obținerii unor imagini. Pentru imaginile necesare ca decor în industria sticlei,  
9 imagini care sunt fixate pe suprafața vitroasă în urma unui tratament termic, au fost propuse  
procedee care au încercat să soluționeze obținerea culorilor.

11          Cele mai importante caracteristici ale sticlei care va forma stratul de decor, care  
trebuie luate în calcul, sunt următoarele: tipul sticlei, coeficientul de dilatare termică, tempe-  
13 ratura de tranziție vitroasă (Tg), distribuția mărimii particulelor de sticlă, silicați precursori de  
matrice vitroasă, pigmenți anorganici aduși la suprafața stratului care trebuie decorat.

15          Metoda formării sticlelor pentru decor prin măcinarea lor, urmată de aducerea pulberii  
vitroase într-o suspensie stabilă este o metodă cercetată pe plan internațional. Suspensia  
17 este depusă pe substrat cu ajutorul unor cartușe piezo, special proiectate. Rezultatele sunt  
mai bune decât cele realizate prin tehnica de serigrafie atât în privința rezoluției imaginilor,  
19 cât și în privința productivității. Limitele procedeele sunt date de dimensiunile granulometrice  
ale particulelor vitroase aduse în suspensie, obținute prin măcinarea convențională a sticlelor  
21 colorate necesare obținerii decorului vitros.

Se cunoaște o metodă de obținere a cernelurilor pentru decorarea produselor cera-  
23 mice care este descrisă în documentul de brevet **US 5273575**. Sunt utilizate săruri ale unor  
metale, care, în urma tratamentului termic de fixare pe substrat, formează oxizii cromofori,  
25 care dau culorile decorului final.

În documentul de brevet **US 5443628** este descrisă o compoziție de cerneală pentru  
27 printarea decorurilor pentru produse din sticlă și ceramică, bazată pe o suspensie a unui  
oxid, oxidul de fier sintetizat cu o granulometrie submicronică, în intervalul 0,02...0,2 μm.  
29 Culoarea decorului apare prin tratament termic de fixare a decorului pe substrat, la  
temperaturi mai mari de 400 °C.

31          Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din expunerea invenției,  
constă în obținerea unui decor vitros prin depunerea digitalizată a acestuia, produsele obți-  
33 nute având caracteristici mecanice îmbunătățite, și caracteristici optice adecvate.

La aplicarea procedeeului conform invenției, se elimină dezavantajele menționate  
35 anterior prin aceea că se realizează sinteza pe cale umedă a silicaților din diferiți precursori  
chimici, în funcție de culoarea dorită, urmată de compartimentarea precursorilor chimici,  
37 pentru a evita precipitarea acestora, determinarea concentrației precursorilor chimici astfel  
încât prin reacția lor să se realizeze compoziția oxidică impusă de rapoartele molare nece-  
39 sare pentru tipul de sticlă proiectat, depunerea digitalizată a precursorilor chimici pe un  
substrat de alcool polivinilic, uscarea decorului depus crud la temperatura camerei, timp de  
41 30 min, transferul pe substratul de sticlă calcosodică, și arderea decorului conform operației  
clasice obținute prin serigrafie.

43          Procedeele de obținere a straturilor subțiri de decor vitros obținute prin printarea cu  
jet de cerneală, produsă prin aducerea pulberii de sticlă într-o suspensie stabilă, sunt limitate  
45 tehnologic în cea mai mare măsură de orificiile de spray-ere de dimensiuni mari, micronice,  
impuse de granulometria materialului vitros măcinat.

47          Procedeele de obținere a straturilor subțiri de decor format din oxizi cromofori, obținute  
prin printarea cu jet de cerneluri produse pe bază de săruri metalice ale unor oxizi cromofori,  
49 sau chiar prin utilizarea acestor oxizi în suspensii cu granulometrie submicronică, nu conduc  
la formarea de straturi subțiri de sticlă decor pe substratul ce trebuie decorat.

# RO 125446 B1

Procedeul descris în invenție utilizează cerneluri care permit sinteza silicaților pe cale umedă, direct pe substrat. Silicații depuși sunt vitrificați în etapa de fixare a decorului pe substrat, etapă tehnologică necesară atât în tehnicile convenționale de serigrafiere, cât și în cele neconvenționale de depunere digitalizată a decorului. 1 3

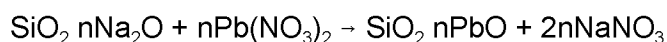
Silicații alcalino-teroși, precum și silicații multor metale polivalente pot fi obținuți prin reacții în mediul apos, între o soluție de silicat alcalin și soluțiile unor săruri metalice. 5

Procedeul descris în invenție exploatează caracteristicile funcționale ale cartușelor ink-jet multicompartimentate de a elibera concomitent două sau mai multe jeturi de picături de cerneală, și permite compartimentarea precursorilor utilizați în sinteza silicaților necesari, fără riscul de precipitare. 7 9

Viscozitatea silicatului de sodiu în soluție apoasă, precum și viscozitatea azotaților sau oxalaților necesari în realizarea sintezei silicaților sunt compatibile cu cea necesară pentru cartușele ink-jet. 11 13

Se pot utiliza și alte săruri solubile ale metalelor ai căror silicați trebuie preparați, respectiv, sulfatii, clorurile, acetații etc. 15

În principiu, reacțiile sunt de tipul:



Se menționează că înlocuirea oxidului alcalin de către oxidul de plumb sau alt oxid metallic are loc mol la mol, așa încât, pentru a obține un silicat de plumb cu un anumit raport  $\text{SiO}_2/\text{PbO}$ , trebuie să se utilizeze un silicat alcalin cu același raport între  $\text{SiO}_2$  și oxidul alcalin. 17 19 21

Deoarece se urmărește obținerea unui amestec de silicați, se pleacă de la un silicat alcalin cu raportul  $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$  egal cu raportul  $\text{SiO}_2 / \sum (\text{M}_2\text{O} + \text{MO})$ , unde  $\text{M}=\text{Na}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Co}$  etc. 23 25

Pentru aplicarea acestei tehnici, s-a ales din producția curentă silicatului alcalin cu  $R_m$  cel mai apropiat, dar mai mare față de cel dorit, făcându-se corecția  $R_m$  pentru compozițiile necesare. 27

Ținând cont că soluția de silicat alcalin este o distribuție de specii polimere de silicați alcalini, mai mult sau mai puțin hidratați, se poate deduce faptul că, în cazul în care se adaugă o soluție de NaOH pentru mărirea  $\text{pH}$ -ului, respectiv, pentru micșorarea raportului molar  $R_{m_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}}}$  aceasta modifică echilibrul chimic în soluția de silicat, determinând depolimerizarea unor specii de molecule (ruperea unor punți de oxigen), integrarea  $\text{Na}_2\text{O}$  în noile specii și, pe această cale, reducerea  $R_m$ . De regulă nu se obține niciun precipitat. NaOH se integrează în compoziția silicatului alcalin. 29 31 33 35

Coeficientul de dilatare termică liniară al decorului depus trebuie să fie cât mai apropiat de cel al materialului din substrat, cu scopul de a preveni apariția tensiunilor în sticla decor sau în substrat, care pot conduce la fisuri și, în final, la distrugerea materialului. Cea mai mare diferență de coeficient recomandată între sticlă și substrat este de  $\pm 5 \times 10^{-7}/^\circ\text{K}$ . Sticla silicatică cu Pb, din punct de vedere al coeficientului de dilatare liniară, poate fi compatibilă cu un strat de sticlă silicatică calco-sodică. 37 39 41

Temperatura de înmuiere (Softening-Point) pentru sticla silicatică cu Pb este mai coborâtă decât a celei silicatică calco-sodice obișnuite, fiind astfel utilizată în acest procedeu ca matrice vitroasă pentru decor. 43

Pentru obținerea culorii albastre în stratul de sticlă decor, procedeul utilizează ca cerneală o soluție de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  și  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . 45

Alt compartiment al cartușului este încărcat cu o cerneală din soluție de silicat de sodiu. 47

# RO 125446 B1

1 Al treilea compartiment este încărcat cu cerneală din soluție  $Pb(NO_3)_2$ .  
Al patrulea compartiment sau al doilea cartuș, pentru imprimantele cu două cartușe,  
3 este încărcat cu o cerneală constând într-o soluție de alcool polivinilic.

Configurația de bază a jetului de cerneală termic constă într-o cameră de cerneală  
5 având un încălzitor lângă duză. Alternând aplicarea unui impuls electric pentru câteva micro-  
secunde prin încălzitor cu absența impulsului, se obține transferul de căldură de la încălzitor  
7 la cerneală.

Cerneala devine supraîncălzită, temperatura crescând către temperatura critică a  
9 formării centrelor de fierbere, care, pentru cerneala cu apă în compoziție, este de aproximativ  
 $300^\circ C$ . Când aceste centre încep să apară, vapori de apă fierbinți expandează instantaneu  
11 și împing cerneala afară prin duză. Pe măsură ce căldura înmagazinată este folosită, vaporii  
încinși dispar. În același timp picăturile de cerneală ejectate ajung pe hârtie. Tot acest proces  
13 are loc în mai puțin de  $10 \mu s$ . Apoi cerneala se reîncarcă în cameră și procesul se reia. În  
funcție de geometria canalului și de proprietățile cernelii, timpul de reîncărcare este cuprins  
15 între  $80$  și  $200 \mu s$ .

Emiterea simultană a jeturilor de picături din cele 4 compartimente ale cartușului  
17 formează pe suportul de depunere un silicat cu compoziția chimică  $6,17SiO_2$   $1,77Na_2O$   
 $0,34PbO$   $0,34ZnO$   $0,34CoO$ .

19 Alcoolul polivinilic are un dublu rol, de precipitare a silicaților și de fixare a acestora  
pe substrat.

21 Temperatura de  $630^\circ C$  este cea la care silicații depuși formează faza vitroasă.

Sticla decor obținută este colorată în albastru.  $CoO$  se încadrează în clasa coloran-  
23 ților ionici. Printre coloranții ionici, pe primul loc în ceea ce privește importanța industrială se  
plasează ionii metalelor tranzitionale din prima perioadă, așa-numiții ioni 3d.

25 Prin utilizarea unor cerneluri formate din suspensii de  $ZnS$  și  $CdS$  submicronice, se  
pot obține silicați care, în urma tratamentului termic de fixare a decorului, devin decor vitros  
27 de culoare albă sau galbenă.

Sticla decor pentru culoarea albă are compoziția:

29  $6,17SiO_2$   $2,28Na_2O$   $0,51PbO$   $0,64ZnO_xSi_{1-x}$ , unde  $x = 0...0,5$ .

Sticla decor pentru culoarea galbenă are compoziția:

31  $6,17SiO_2$   $2,79Na_2O$   $1,02PbO$   $1,19CdO_xSi_{1-x}$ , unde  $x = 0...0,5$ .

Depunerea digitalizată a precursorilor chimici se face pe un substrat de alcool  
33 polivinilic (PVA). Prin hidratarea alcoolului polivinilic (PVOH) se obțin folii transparente,  
solubile în apă.

35 PVOH utilizat la fabricarea de folii transparente se comercializează sub diferite  
denumiri: Poliviol, Vinol, Alvil, Alkotex, Covol, Gelvatol, Lemol. Pe suportul de PVOH în  
37 pelicula de lichid depusă au loc reacțiile de formare a silicaților.

Decorul crud depus este păstrat la temperatura camerei timp de 30 min. Excesul de  
39 lichid din soluție este absorbit parțial de PVOH care se dizolvă superficial la interfața de  
contact cu decorul crud, la resolidificare fixând ferm particulele de silicați formate. Alcoolul  
41 polivinilic are proprietăți liante.

Folia cu decorul uscat poate fi porționată prin decupare, după necesitățile de  
43 acoperire ale suprafeței decorate.

Având în vedere proprietățile liante ale alcoolului polivinilic, umectarea pe fața opusă  
45 decorului face apt decorul de fixare pe un substrat de sticlă.

Temperatura de  $630^\circ C$  este cea la care silicații depuși formează faza vitroasă.

47 Produsele din sticlă sunt introduse la operația de ardere a decorului, similară cu  
operația de ardere a decorurilor clasice obținute prin serigrafie.

# RO 125446 B1

- Procedeul formării sticlelor pentru decor prin măcinarea acestora, urmată de aducerea pulberii vitroase într-o suspensie stabilă necesită cartușe piezo, special proiectate datorită granulometriei micronice a pulberii vitroase. Cernelurile obținute, pentru a evita fenomenul de sedimentare, au viscozități ridicate. 1
- Procedeul descris în invenție utilizează cartușe pentru printare uzuale, specifice tehnologiei jetului de cerneală termic. Viscositatea cernelurilor apoase descrise în invenție este similară cernelurilor bazate pe suspensii și soluții apoase comercializate. 3
- Utilizarea precursorilor chimici solubili în apă înlătură inconvenientul de sedimentare. 5
- Procedeele de obținere a straturilor subțiri de decor format din oxizi cromofori, obținute prin printarea cu jet de cerneluri produse pe bază de săruri metalice ale unor oxizi cromofori, sau chiar prin utilizarea acestor oxizi în suspensii cu granulometrie submicronică, nu conduc la formarea de straturi subțiri de sticlă decor pe substratul care trebuie decorat. 7
- Procedeul descris în invenție permite obținerea de silicați cu o compoziție chimică proiectată astfel încât sticla decorului vitros să fie compatibilă cu sticla substrat din punct de vedere al coeficientului de dilatare termică, iar temperatura de înmuiere (Softening-Point) a sticlei decor să fie mai mică decât a sticlei pe care se aplică decorul. 9
- Prin procedeul descris în invenție este realizată sinteza pe cale umedă a silicaților, din precursori chimici. Silicații depuși sunt vitrificați în etapa de fixare a decorului pe substrat, etapă tehnologică necesară atât în tehnicile convenționale de serigrafie, cât și în cele neconvenționale de depunere digitalizată a decorului. 11
- A fost pus la punct un procedeu de realizare a reacției de formare a silicaților necesari chiar pe suportul de depunere, exploatând caracteristicile funcționale ale cartușelor ink-jet multicompartimentate de a elibera concomitent mai multe picături (dpi-drop per inch). 13
- În acest fel se pot compartimenta precursorii utilizați în sinteza silicaților necesari, fără riscul de precipitare. 15
- Viscozitatea silicatlui de sodiu în soluție apoasă, precum și viscozitatea azotaților sau oxalaților necesari în realizarea sintezei silicaților este compatibilă cu cea necesară pentru cartușele ink-jet. 17
- Astfel, dacă se calculează concentrația precursorilor încât, prin reacția lor pe suport, să realizeze compoziția oxidică impusă de rapoartele molare necesare pentru tipul de sticlă proiectat, trebuie puse la punct rețete în care efectul de colorare trebuie obținut atât cu coloranți ionici, cât și cu cei moleculari, pentru a asigura un spectru de culori cât mai mare pentru realizarea decorului. 19
- Silicații alcalino-teroși, precum și silicații multor metale polivalente pot fi obținuți prin reacții în mediul apos, între o soluție de silicat alcalin și soluțiile unor săruri metalice. 21
- În principiu, reacțiile sunt de tipul: 23
- $$\text{SiO}_2 \cdot n\text{Na}_2\text{O} + n\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{PbO} + 2n\text{NaNO}_3$$
- Se menționează că înlocuirea oxidului alcalin de către oxidul de plumb sau alt oxid metalic are loc mol la mol, așa încât, pentru a obține un silicat de plumb cu un anumit raport  $\text{SiO}_2 / \text{PbO}$ , trebuie să se utilizeze un silicat alcalin cu același raport între  $\text{SiO}_2$  și oxidul alcalin. 25
- Se pot utiliza și alte săruri solubile ale metalelor ai căror silicați trebuie preparați, respectiv, sulfații, clorurile, acetatii, oxalații etc. 27
- Deoarece se urmărește obținerea unui amestec de silicați, se pleacă de la un silicat alcalin cu raportul  $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$  egal cu raportul  $\text{SiO}_2 / \sum (\text{M}_2\text{O} + \text{MO})$ , unde  $\text{M} = \text{Na}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Co}$  etc. 29
- La acidularea unei soluții diluate de silicat de sodiu în apă (sticla solubilă) se pune în libertate, în primul moment, acid silicic,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (alături de acizi polisilicici nedefiniți). Acidul silicic, fiind un acid foarte slab ( $K_a = \text{circa } 10^{-10}$ ), este pus în libertate din soluția de silicat de sodiu chiar de acizii slabi, de exemplu, de acidul carbonic. 31

# RO 125446 B1

1 Se formează acid silicic, în soluție apoasă, și la hidroliza unor compuși ai siliciului, ca  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  și  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ .

3 Acidul silicic nu poate fi obținut în stare pură. Chiar în soluție apoasă, moleculele de acid silicic se leagă unele de altele, formând ireversibil agregate cu structuri macromoleculare, tridimensionale, din ce în ce mai mari.

5 Ținând cont că soluția de silicat alcalin este o distribuție de specii polimere de silicați alcalini, mai mult sau mai puțin hidratați, se poate deduce faptul că, în cazul în care se adaugă o soluție de NaOH pentru mărirea pH-ului, respectiv, pentru micșorarea raportului molar  $R_{\text{m}_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}}}$ , aceasta modifică echilibrul chimic în soluția de silicat, determinând depolimerizarea unor specii de molecule (ruperea unor punți de oxigen), integrarea  $\text{Na}_2\text{O}$  în noile specii și, pe această cale, reducerea Rm. De regulă, nu se obține niciun precipitat. NaOH se integrează în compoziția silicatului alcalin.

13 Pentru aplicarea acestei tehnici, s-a ales din producția curentă silicatul alcalin cu Rm cel mai apropiat, dar mai mare față de cel dorit, și s-a adăugat cantitatea de NaOH necesară pentru corecția Rm.

15 S-a utilizat 1 l soluție de silicat de sodiu, cu 8%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 27%  $\text{SiO}_2$ , cu densitatea de 1370 g/l soluție.

Tabelul 1

	Conținut/l sol. g	Nr. moli
$\text{Na}_2\text{O}$	110	1,768
$\text{SiO}_2$	370	6,165
$\text{H}_2\text{O}$	891	49,472

25 Raport molar  $R_{\text{m}_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}}} = 3,49$

Au fost calculate compoziții cu următoarele rapoarte molare:

27  $P1: R_{\text{m}_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}+\text{PbO}+\text{ZnO}+\text{CoO}}} = 2,21$

29  $P2: R_{\text{m}_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}+\text{PbO}+\text{CoO}+\text{ZnO}}} = 2,21$

31  $P3: R_{\text{m}_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}+\text{PbO}+\text{ZnO}}} = 2,21$

33  $P4: R_{\text{m}_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}+\text{PbO}}} = 2,21$  (ZnS a fost introdus ca pigment nanometric)

35  $P5: R_{\text{m}_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}+\text{PbO}}} = 2,22$  (ZnS a fost introdus ca pigment nanometric)

37  $P6: R_{\text{m}_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}+\text{PbO}+\text{ZnO}}} = 2,22$  (CdS a fost introdus ca pigment nanometric)

39  $P7: R_{\text{m}_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}+\text{PbO}+\text{ZnO}+\text{CoO}}} = 2,21$

41  $P8: R_{\text{m}_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}+\text{PbO}+\text{ZnO}+\text{CoO}}} = 2,21$

43  $P9: R_{\text{m}_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}+\text{PbO}+\text{ZnO}+\text{CoO}}} = 2,21$

45  $P10: R_{\text{m}_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}+\text{PbO}}} = 2,22$  (ZnS a fost introdus ca pigment nanometric)

# RO 125446 B1

P11:  $Rm_{SiO_2/Na_2O+PbO} = 1,62$  (CdS a fost introdus ca pigment nanometric) 1

P12:  $Rm_{SiO_2/Na_2O+PbO+ZnO} = 2,22$  (CdS a fost introdus ca pigment nanometric) 3

P13:  $Rm_{SiO_2/Na_2O+PbO+ZnO+MnO} = 1,82$  5

Compozițiile celor 13 probe sunt date în tabelele 2-3. 7

Tabelul 2 9

Compoziția sticlei	P1 (% grav)	P2 (% grav)	P3 (% grav)	P4 (% grav)	P5 (% grav)	P6 (% grav)
Na <sub>2</sub> O	1804	1801	1834	2070	2070	1903
SiO <sub>2</sub>	6087	6077	6188	5428	5428	5934
PbO	1241	1239	947	1660	1660	1037
CoO	417	208	0	0	0	0
ZnO	451	675	1031	603	603	754
CdO	0	0	0	0	0	298
MnO	0	0	0	0	0	0
S	0	0	0	238	238	74
Total	10000	10000	10000	10000	10000	10000

Tabelul 3 21

Compoziția sticlei	P7 (% grav)	P8 (% grav)	P9 (% grav)	P10 (% grav)	P11 (% grav)	P12 (% grav)	P13 (% grav)
Na <sub>2</sub> O	1804	1801	1801	2070	1853	1903	1588
SiO <sub>2</sub>	6087	6077	6077	5428	3973	5934	5358
PbO	1241	1239	1239	1660	2431	1037	1821
CoO	417	208	208	0	0	0	0
ZnO	451	675	675	603	0	754	1191
CdO	0	0	0	0	1395	298	0
MnO	0	0	0	0	0	0	42
S	0	0	0	238	349	74	0
Total	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000

Compozițiile oxidice vitrogene pentru decor, culorile albastru, alb, galben au fost stabilite din compozițiile din tabelele 2 și 3 și sunt date în tabelul 4. 35

Tabelul 4 37

Compoziția sticlei	1 Albastru (% g)	2 Alb (% g)	3 Galben (% g)
Na <sub>2</sub> O	1804	2070	1853
SiO <sub>2</sub>	6087	5428	3973
PbO	1241	1660	2431

# RO 125446 B1

Tabelul 4 (continuare)

Compoziția sticlei	1 Albastru (% g)	2 Alb (% g)	3 Galben (% g)
CoO	417	0	0
ZnO	451	603	0
CdO	0	0	1394
S	0	239	349
Total	10000	10000	10000

Se dau în continuare 3 exemple de realizare a invenției:

## Exemplul 1

*Rețeta R1: pentru obținerea unui decor de culoare albastră*

Pentru obținerea compoziției 1 din tabelul 4, s-au utilizat următorii precursori:

- soluție de silicat de sodiu, cu 8% Na<sub>2</sub>O, 27% SiO<sub>2</sub>, calitate p.a.;
- sol. NaOH, calitate p.a.;
- sol. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1M, calitate p.a.;
- sol. Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1M, calitate p.a.;
- sol. Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1M, calitate p.a.

Rețeta utilizată este prezentată în tabelul nr. 5.

Tabelul 5

Nr. compartiment/ nr. precursor	Denumire precursor	Rețetă cod
		R1
1.1	- soluție de silicat de sodiu	11 sol. Cu 8% Na <sub>2</sub> O, 27% SiO <sub>2</sub>
1.2	NaOH	0,26 sol. NaOH 8M
Total soluție pentru compartiment C1		1,26 l soluție
2.1	- Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,34 l sol. Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1M
Total		0,34 l soluție
- apă distilată		0,92 l
Total soluție pentru compartiment C2		1,26 soluție
3.1	- Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	0,34 l sol. Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1M
3.2	- Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	0,34 l sol. Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1M
Total		0,64 l soluție
- apă distilată		0,62 l
Total soluție pentru compartiment C3		1,26 soluție
Compoziție oxidică după ardere	6,17SiO <sub>2</sub> 1,77 Na <sub>2</sub> O 0,34 PbO 0,34ZnO 0,34CoO	Greutate produs format-decor culoare albastru: 608,70 g



# RO 125446 B1

Pentru sinteza silicaților pentru decorul albastru, soluțiile de precursori au fost calculate ca în compoziția oxidică finală (tabelul 6), rezultată după ardere, raportul molar  $R_m$  între  $\text{SiO}_2$  și ceilalți oxizi să fie:

$$R_{m_{\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} + \text{PbO} + \text{ZnO} + \text{CoO}}} = 2,21.$$

Tabelul 6

Compoziția oxidică rezultată după ardere

Nr. crt.	Oxid	% grav	Masa molară	Nr. moli
1	$\text{Na}_2\text{O}$	1804	62	291
2	$\text{SiO}_2$	6087	6001	1013
3	$\text{PbO}$	1241	2232	56
4	$\text{CoO}$	417	749	56
5	$\text{ZnO}$	451	814	55
Total		10000		

Înlocuirea oxidului alcalin de către oxidul de plumb, zinc, cobalt are loc mol la mol, așa încât, pentru a obține un silicat de plumb cu un anumit raport  $\text{SiO}_2/\text{MeO}$ , unde  $\text{Me}=\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{CoO}$ , trebuie să se utilizeze un silicat alcalin cu raportul între  $\text{SiO}_2$  și oxidul alcalin

$$R_{m_{\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}}} = 3,49, \text{ iar } R_{m_{\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} + \text{PbO} + \text{ZnO} + \text{CoO}}} = 2,21.$$

Reacția globală poate fi descrisă cu relația de mai jos:  
 6,17 moli  $\text{SiO}_2$   $[1,77+(0,34*3)]$  moli  $\text{Na}_2\text{O}$  + 0,34 moli  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0,34 moli  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  + 0,34 moli  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  - 6,17 moli  $\text{SiO}_2$  1,77 moli  $\text{Na}_2\text{O}$  0,34 moli  $\text{PbO}$  0,34 moli  $\text{ZnO}$  0,34 moli  $\text{CoO}$  + 2(3\*0,34) moli  $\text{NaNO}_3$ .

La soluția inițială de silicat de sodiu cu  $R_{m_{\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}}} = 3,49$ , s-au adăugat 2,04 moli  $\text{NaOH}$ , adică 0,26 l sol.  $\text{NaOH}$  8M, soluția de silicat fiind adusă la

$$R_{m_{\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}}} = 2,21$$

S-a lucrat cu soluții 1M de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , și anume:

0,34 l sol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1M

0,34 l sol.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  1M

0,34 l sol.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  1M

Soluția de silicat de etil cu  $R_{m_{\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}}} = 2,21$  este introdusă în compartimentul C1 al cartușului.

Soluția de azotat de Pb este introdusă în compartimentul C2 al cartușului pentru printare.

Soluțiile de azotat de Zn și Co sunt introduse în compartimentul C3.

## Exemplul 2

*Rețeta R2: pentru obținerea unui decor de culoarea albă*

Pentru obținerea compoziției 2 din tabelul 4, s-au utilizat următorii precursori:

- soluție de silicat de sodiu, cu 8%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 27%  $\text{SiO}_2$ , calitate p.a.;

- sol.  $\text{NaOH}$  2M, calitate p.a.;

# RO 125446 B1

- 1 - sol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1M, calitate p.a;  
 2 - ZnS, 99,6%;  
 3 - stiren;  
 4 - anhidridă maleică, calitate p.a.

5 Rețeta utilizată este prezentată în tabelul nr. 7.

Tabelul 7

Nr. compartiment/ nr. precursor	Denumire precursor	Rețetă cod
		R2
1.1	- soluție de silicat de sodiu	1 l sol. cu 8% $\text{Na}_2\text{O}$ , 27% $\text{SiO}_2$
1.2	- NaOH	0,26 l sol. NaOH 4M
Total soluție pentru compartiment C1		1,26 l soluție
2.1	- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.51 l sol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1M
Total		051 l soluție
- apă distilată		0,75 l
Total soluție pentru compartiment C2		1,26 l soluție
3.1	- ZnS	57,5 g ZnS
3.2	- sol. apă/stiren/anhidridă maleică, raport 1/1/1	1,26 l soluție
Total soluție pentru compartiment C3		1,26 soluție
Compoziție oxidică după ardere	$6,17\text{SiO}_2$ $2,28\text{Na}_2\text{O}$ $0,51\text{PbO}$ $0,64\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$ , $x=0\dots0,5$	Greutate produs format-decor culoare albă: 682,60 g

Pentru sinteza silicaților pentru decorul alb, soluțiile de precursori au fost calculate ca în compoziția oxidică finală (tabelul 8), rezultată după ardere, raportul molar  $R_m$  între  $\text{SiO}_2$  și ceilalți oxizi să fie:

$$R_{m_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}}} = 2,21$$

ZnS a fost introdus ca pigment nanometric.

Tabelul 8

Compoziția oxidică rezultată după ardere

Nr. crt.	Compoziție	% grav	Masa molară	Nr. moli
1	$\text{Na}_2\text{O}$	207	6200	334
2	$\text{SiO}_2$	5428	6010	903
3	PbO	166	22320	74
4	$\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$	842	8945	94

# RO 125446 B1

Înlocuirea oxidului alcalin de către oxidul de plumb are loc mol la mol, așa încât, pentru a obține un silicat de plumb cu un anumit raport  $\text{SiO}_2/\text{PbO}$ , trebuie să se utilizeze un silicat alcalin cu raportul între  $\text{SiO}_2$  și oxidul alcalin  $Rm_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}} = 3,49$ , iar  $Rm_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}+\text{PbO}} = 2,21$ .

Reacția globală poate fi descrisă cu relația de mai jos:

6,17 moli  $\text{SiO}_2$  (2,28+0,51) moli  $\text{Na}_2\text{O}$  + 0,51 moli  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0,6 moli  $\text{ZnS}$  -

6,17 moli  $\text{SiO}_2$  2,28 moli  $\text{Na}_2\text{O}$  0,51 moli  $\text{PbO}$  0,6  $\text{ZnO}_x\text{Si}_{1-x}$  + 2(0,51) moli  $\text{NaNO}_3$

La soluția inițială de silicat de sodiu cu  $Rm_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}} = 3,49$ , s-au adăugat 1,02 moli  $\text{NaOH}$ , adică 0,26 l sol  $\text{NaOH}$  4M, soluția de silicat fiind adusă la  $Rm_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}} = 2,21$ .

S-a lucrat cu soluții 1M de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Soluția de silicat de etil cu  $Rm_{\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}} = 2,21$  este introdusă în compartimentul C1 al cartușului.

Soluția de azotat de Pb cu  $Rm_{\text{SiO}_2/\text{PbO}} = 12,14$  este introdusă în compartimentul C2 al cartușului pentru printare.

În compartimentul C3 al cartușului pentru printare sunt introduse 57,5 g  $\text{ZnS}$  dispersate în soluție apă/stiren/anhidridă maleică, raport 1/1/1.

### Exemplul 3

*Rețeta R3: se obține un decor de culoare galbenă*

Pentru obținerea compoziției 3 din tabelul 4, s-au utilizat următorii precursori:

- soluție de silicat de sodiu, cu 8%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 27%  $\text{SiO}_2$ , calitate p.a.;
- sol.  $\text{NaOH}$  2M, calitate p.a.;
- sol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1M, calitate p.a.;
- $\text{CdS}$ , 99,6%;
- stiren;
- anhidridă maleică, calitate p.a.

Rețeta utilizată este prezentată în tabelul nr. 9.

Tabelul 9

Nr. compartiment/ nr. precursor	Denumire precursor	Rețetă cod
		R3
1.1	- soluție de silicat de sodiu	1l sol. cu 8% $\text{Na}_2\text{O}$ , 27% $\text{SiO}_2$
1.2	- $\text{NaOH}$	0,26 l sol. $\text{NaOH}$ 8M
Total soluție pentru compartiment C1		1,26 l soluție
2.1	- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1,02 l sol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1M
Total		1,02 l soluție
- apă distilată		0,24 l
Total soluție pentru compartiment C2		1,26 l soluție
3.1	- $\text{CdS}$	162,55 g $\text{CdS}$
3.2	- sol. apă/stiren/anhidridă maleică, raport 1/1/1	1,26 l soluție

# RO 125446 B1

Tabelul 9 (continuare)

Nr. compartiment/ nr. precursor	Denumire precursor	Rețetă cod
		R3
Total soluție pentru compartiment C3		1,26 soluție
Compoziție oxidică după ardere	6,17 SiO <sub>2</sub> 2,79Na <sub>2</sub> O 1,02PbO 1,19CdO <sub>x</sub> S <sub>1-x</sub> , unde x=0-0,5	Greutate produs format-decor culoare galben: 1,122,55g

Pentru sinteza silicaților pentru decorul galben, soluțiile de precursori au fost calculate ca în compoziția oxidică finală (tabelul 10), rezultată după ardere, raportul molar  $Rm$  între SiO<sub>2</sub> și ceilalți oxizi să fie:

$$Rm_{SiO_2/Na_2O+PbO} = 2,21$$

CdS a fost introdus ca pigment nanometric.

Tabelul 10

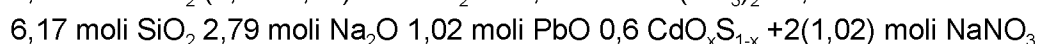
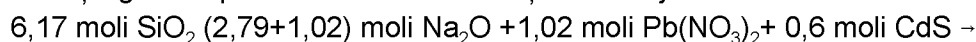
Compoziția oxidică rezultată după ardere

Nr. crt.	Compoziție	% grav.	Masă molară	Nr. moli
1	Na <sub>2</sub> O	1853	6200	299
2	SiO <sub>2</sub>	3973	6010	661
3	PbO	2431	22320	109
4	CdO <sub>x</sub> S <sub>1-x</sub>	1743	13645	128
Total		10000		

Înlocuirea oxidului alcalin de către oxidul de plumb are loc mol la mol, așa încât pentru a obține un silicat de plumb cu un anumit raport SiO<sub>2</sub>/PbO, trebuie să se utilizeze un silicat alcalin cu raportul între SiO<sub>2</sub> și oxidul alcalin  $Rm_{SiO_2/Na_2O} = 3,49$ , iar

$$Rm_{SiO_2/Na_2O+PbO} = 2,21.$$

Reacția globală poate fi descrisă cu relația de mai jos:



La soluția inițială de silicat de sodiu cu  $Rm_{SiO_2/Na_2O} = 3,49$ , s-au adăugat 2,04 moli NaOH, adică 0,26 l sol. NaOH 8M, soluția de silicat fiind adusă la

$$Rm_{SiO_2/Na_2O} = 2,21.$$

S-a lucrat cu soluții 1M de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Soluția de silicat de etil cu  $Rm_{SiO_2/Na_2O} = 2,21$  este introdusă în compartimentul C1 al cartușului.

Soluția de azotat de Pb cu  $Rm_{SiO_2/PbO} = 6,07$  este introdusă în compartimentul C2 al cartușului pentru printare.

În compartimentul C3 al cartușului pentru printare sunt introduse 162,55 g CdS dispersate în soluție apă/stiren/anhidridă maleică, raport 1/1/1.

# RO 125446 B1

Depunerea digitalizată a precursorilor chimici se face pe un substrat de alcool polivinilic (PVA). Prin hidratarea alcoolului polivinilic (PVOH) se obțin folii transparente, solubile în apă. Proprietățile fizice ale alcoolului polivinilic sunt date în tabelul 11.

Tabelul 11

Nr. crt.	Denumire	Proprietăți fizice
1	Aspect PVA	Granule de culoare alb-crem
2	Densitate PVA, [g/cm <sup>3</sup> ]	1,27 - 1,31
3	Densitate PVOH cu 10% PVA la 25°C, [g/cm <sup>3</sup> ]	102
4	Conductivitate termică, [W/(mK) <sup>3</sup> ]	2
5	Stabilitate termică PVA	Decolorare treptată peste 100°C; înnegrire rapidă peste 150°C; descompunere peste 200°C
6	Temperatura PVOH, [°C]	230 pentru PVOH complet hidrolizat; 180-190 pentru PVOH parțial hidrolizat

Cernelurile R1, R2, R3 sunt utilizate în cartușul ink-jet cu trei compartimente. Al doilea cartuș cu un singur compartiment este încărcat cu cerneala R4, care este soluție de alcool polivinilic 4% gravimetric în apa deionizată.

Pentru obținerea culorii albastre în stratul de sticlă decor, procedeul utilizează ca cerneală o soluție de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> și Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Alt compartiment al cartușului este încărcat cu o cerneală din soluție de silicat de sodiu.

Al treilea compartiment este încărcat cu cerneală din sol. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Al patrulea compartiment sau al doilea cartuș, pentru imprimantele cu două cartușe, este încărcat cu o cerneală constând într-o soluție de alcool polivinilic.

Emiterea simultană a jeturilor de picături din cele 4 compartimente ale cartușului formează pe suportul de depunere un silicat cu compoziția chimică 6,17SiO<sub>2</sub> 1,77Na<sub>2</sub>O 0,34PbO 0,34ZnO 0,34CoO.

Alcoolul polivinilic are un dublu rol, de precipitare rapidă a silicaților și de fixare a acestora pe substrat.

Cele 4 compartimente furnizează concomitent picături din soluțiile

- R1-C1, R1-C2, R1-C3 și R4-C4 sau

- R2-C1, R2-C2, R2-C3 și R4-C4 sau

- R3-C1, R3-C2, R3-C3 și R4-C4

Pe suportul de PVOH, în pelicula de lichid depusă, au loc reacțiile de formare a silicaților (cap. III. 1.). PVOH absoarbe apa.

Decorul depus este păstrat la temperatura camerei 30 min. Excesul de lichid din soluție este absorbit parțial de PVOH, care se dizolvă superficial la interfața de contact cu decorul crud, la resolidificare fixând ferm particulele de silicați formate. Alcoolul polivinilic are proprietăți liante.

Folia cu decorul uscat poate fi porționată prin decupare, după necesitățile de acoperire ale suprafeței decorate.

*Umectare folie PVOH și transfer pe substrat sticlă calcosodică*

Având în vedere proprietățile liante ale alcoolului polivinilic, umectarea pe fața opusă decorului face apt decorul de fixare pe un substrat de sticlă.

Produsele din sticlă sunt introduse la operația de ardere a decorului, similară cu operația de ardere a decorurilor clasice obținute prin serigrafie.

# RO 125446 B1

## Revendicări

1  
3  
5  
7  
9  
11  
13  
15  
17  
19  
21  
23  
25  
27  
29  
31  
33  
35

1. Procedeu pentru obținerea digitalizată a decorului vitros, **caracterizat prin aceea că:**

a) este realizată sinteza pe cale umedă a silicaților din diferiți precursori chimici, în funcție de culoarea dorită,

b) este realizată compartimentarea precursorilor chimici, pentru a evita precipitarea acestora,

c) este determinată concentrația precursorilor chimici, astfel încât, prin reacția lor, să se realizeze compoziția oxidică impusă de rapoartele molare necesare pentru tipul de sticlă proiectat,

d) are loc depunerea digitalizată a precursorilor chimici pe un substrat de alcool polivinilic,

e) se efectuează uscarea decorului depus crud la temperatura camerei, timp de 30 min,

f) are loc transferul pe substratul de sticlă calcosodică,

g) se efectuează arderea decorului conform operației clasice, obținute prin serigrafie.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru decorul vitros de culoare albastră, sunt utilizate, ca precursori, soluții de silicat de sodiu cu 8% Na<sub>2</sub>O, 27% SiO<sub>2</sub>, soluții de NaOH, soluții de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1M, soluții de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1M, soluții de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru decorul vitros de culoare albă, sunt utilizate, ca precursori, soluții de silicat de sodiu cu 8% Na<sub>2</sub>O, 27% SiO<sub>2</sub>, soluție NaOH, soluție Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnS cu granulometrie nanometrică, stiren, anhidridă maleică.

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru decorul vitros de culoare galbenă, sunt utilizate, ca precursori, soluții de silicat de sodiu cu 8% Na<sub>2</sub>O, soluție NaOH 2M, soluție Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdS cu granulometrie nanometrică, stiren, anhidridă maleică.

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru decorul vitros de culoare albastră, compoziția oxidică după ardere este: 6,17% SiO<sub>2</sub>, 1,77% Na<sub>2</sub>O, 0,34% PbO, 0,34% ZnO, 0,34% CoO.

6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru decorul vitros de culoare albă, compoziția oxidică după ardere este: 6,17% SiO<sub>2</sub>, 2,28% Na<sub>2</sub>O, 0,51% PbO, 0,64% ZnO<sub>x</sub> S<sub>1-x</sub>, unde x=0...0,5.

7. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru decorul vitros de culoare galbenă, compoziția oxidică după ardere este: 6,17% SiO<sub>2</sub>, 2,79% Na<sub>2</sub>O, 1,02% PbO, 1,19% CdO<sub>x</sub> S<sub>1-x</sub>, unde x=0...0,5.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 408/2016