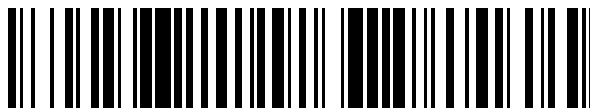


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 922 765**

21 Número de solicitud: 202130192

51 Int. Cl.:

C09D 11/30 (2014.01)

C04B 41/81 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

05.03.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.09.2022

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

RUIZ VEGA, Óscar

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

54 Título: **TINTA DIGITAL ANTIDESLIZANTE, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y BALDOSA CERÁMICA**

57 Resumen:

La presente invención es una composición de tinta aplicable mediante tecnología por gota bajo demanda (DoD-drop-on-demand) de inyección de tinta del tipo que, sin alterar la decoración ni la superficie del esmalte de la baldosa cerámica, proporciona un valor Rd igual o superior a 45 cuando se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1250 °C.

ES 2 922 765 A1

DESCRIPCIÓN

TINTA DIGITAL ANTIDESLIZANTE, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y BALDOSA CERÁMICA

5

La presente invención se enmarca en el campo de las tintas para inyección de tinta mediante la tecnología gota bajo demanda (*Drop-on-demand*, cuyas siglas son DoD) del tipo que, sin alterar la decoración ni el acabado superficial del esmalte de la baldosa cerámica, proporciona propiedad antideslizante cuando se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1250 °C.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

En el estado de la técnica existen ejemplos de soluciones destinadas a conseguir baldosas cerámicas con ciertas propiedades antideslizantes. En este sentido, la patente ES2233205B1 protege un producto aplicable a baldosas cerámicas que comprende una mezcla homogénea de un medio líquido y materiales refractarios, con la finalidad de conseguir baldosas con alta adherencia. Los materiales refractarios consisten en una mezcla de uno o más materiales de arcilla, caolines, silicatos, aluminados, óxidos e hidróxidos de magnesio, calcio, estroncio, bario, wolframio, zinc, aluminio, silicio, estaño y antimonio. Sin embargo, en la patente ES2233205B1, tal y como se indica en la descripción de la misma, la mezcla está destinada para ser aplicada mediante técnicas tradicionales como pistola, disco, serigrafía y similares. Por lo tanto, no tiene aplicación en la tecnología de inyección de tinta. De hecho, la mezcla según la patente ES2233205B1 no comprende frita, lo que impide su viabilidad para aplicaciones de nanopartículas refractarias, ya que no se consigue una buena adhesión de dichas nanopartículas refractarias a la superficie de la baldosa cerámica. Otra limitación que presenta la patente mencionada es que la mezcla no es una aplicación transparente, lo que limita las posibilidades estéticas actuales que se requieren en el sector de baldosas cerámicas. Finalmente cabe destacar también que la patente ES2233205B1 no describe el proceso de molturación de los materiales refractarios, aspecto fundamental si se quiere conseguir simultáneamente transparencia y propiedades antideslizantes.

También en el estado de la técnica se describen tintas digitales con propiedades antideslizantes, como es el caso de la solicitud ES2626073A1. En ella se describe una tinta con efecto al menos antideslizante y/o metalizado que comprende un solvente, una mezcla de ligantes, unas partículas con efecto metalizante y/o antideslizante de hasta 100 micrómetros y un reactivo. Sin embargo, tal y como se describe en la solicitud, dicha

35

tinta está destinada a vidrios cuyas temperaturas de templado son de 700 °C o menos, y no es válida para baldosas cerámicas, que requieren un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1250 °C. En este sentido, la solicitud ES2626073A1 incluye entre 10% y 20% de una frita para vidrio, con un tamaño de
5 partícula entre 10 micrómetros y 100 micrómetros.

Sin embargo, la solicitud de patente ES2626073A1 presenta varias limitaciones. En primer lugar, no aporta datos sobre las propiedades térmicas de la frita, como la temperatura de reblandecimiento, dato fundamental para ajustar su aplicación al tipo de producto. De hecho, las propiedades térmicas de las fritas para aplicaciones de vidrio,
10 donde la temperatura máxima de templado es de 700 °C, son distintas a las de las fritas para baldosas cerámicas, que requieren temperaturas superiores a 700 °C. De hecho, en la descripción de la solicitud ES2626073A1 se especifica que se emplean fritas para vidrio y, por lo tanto, no tienen aplicación en baldosas cerámicas.

Otra limitación de la solicitud de patente ES2626073A1 es el tamaño de partícula
15 de la frita que se describe, comprendido entre 10 micrómetros y 100 micrómetros. Las tintas para inyección de tinta exigen que el tamaño de partícula de las partículas no supere los 300 nanómetros de D90. De lo contrario, se producen efectos adversos como la obturación de los filtros que se instalan en los equipos de impresión de inyección de tinta y, más grave aún, la obturación de los orificios de los cabezales de inyección,
20 impidiendo la salida de la tinta durante el proceso de impresión.

Otro aspecto adicional limitante de la solicitud ES2626073A1 es el empleo de celulosas como hidroetilcelulosa e hidropropilcelulosa que pueden provocar la obturación de los filtros de los equipos de impresión por inyección de tinta.

Finalmente cabe indicar que en la solicitud ES2626073A1 se usan como
25 partículas con propiedad antideslizante cuarzo o corindón. Se ha observado que dichas partículas, presentan el problema de que, cuando se depositan sobre la baldosa previamente esmaltada y/o decorada, disminuyen la transparencia de la superficie una vez cocida la baldosa cerámica, lo que supone una pérdida de calidad y efectos decorativos, tanto estéticos como cromáticos, del producto final. La presente invención
30 viene a superar las limitaciones descritas anteriormente mediante una tinta digital antideslizante que proporciona a la baldosa cerámica propiedad antideslizante y, debido a su transparencia, no altera los efectos estéticos y/o cromáticos derivados de los esmaltes y tintas cromáticas aplicados previamente a la tinta digital antideslizante.

Las partículas de cuarzo y corindón son opacas, pero al someterlas a un proceso
35 de molturación específico para evitar la posterior aglomeración y alcanzar un tamaño de partícula (D90) igual o menor a 300 nanómetros, se consigue que la tinta digital

antideslizante según la invención sea transparente cuando, obtenida según el procedimiento descrito, se aplica sobre una baldosa cerámica y se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1250 °C.

5 EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

A lo largo de la invención y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Además, la palabra “comprende” incluye el caso “consiste en”. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

La presente invención tiene como primer objeto una composición de tinta digital aplicable mediante tecnología gota bajo demanda (*DoD-drop-on-demand*) de inyección de tinta del tipo que, sin alterar la decoración ni la superficie del esmalte de la baldosa cerámica, proporciona propiedad antideslizante cuando se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1250 °C, y que comprende:

- a. Un 76,1% de un concentrado de una frita o mezcla de fritas, obtenido mediante un proceso de molturación,
- b. Un 23,5% de un concentrado de una materia prima o mezcla de materias primas sólidas, obtenido mediante un proceso de molturación que comprende:
 - i. Mezcla en una mezcladora de una materia prima o mezcla de materias primas sólidas, seleccionadas del grupo que comprende cuarzo, alúmina, mullita, feldespato sódico, feldespato potásico, wollastonita y óxido de cinc, y en un porcentaje en peso comprendido entre 36% y 64% del peso del concentrado,
 - ii. Introducción en un molino, con microbolas de un diámetro de 0,3-0,4 mm para molturación, de la materia prima o mezcla de materias primas sólidas previamente mezcladas, de al menos un dispersante líquido en un porcentaje en peso comprendido entre 3,95% y 7% del peso del concentrado, y de al menos un disolvente o mezcla de disolventes líquidos hasta completar el peso total del concentrado,
 - iii. Molturación hasta conseguir un tamaño de partícula D90 igual o inferior a 300 nm.
- c. Un antiespumante o mezcla de antiespumantes en un porcentaje en peso comprendido entre 0,020% y 0,05% del peso de la tinta,
- d. Un humectante o mezcla de humectantes en un porcentaje en peso comprendido entre 0,05% y 0,20% del peso de la tinta,

- e. Un disolvente o mezcla de disolventes hasta completar el peso total de la tinta.

El término “concentrado de una frita o mezcla de fritas”, tal y como se utiliza en la presente invención, se refiere a una composición que comprende una frita o mezcla de fritas, un dispersante o mezcla de dispersantes y, un disolvente o mezcla de disolventes. Dicho concentrado de frita o mezcla de fritas se caracteriza por que se obtiene mediante un proceso de molturación y, posteriormente, se mezcla con otros concentrados o componentes para formular la tinta definitiva. En este sentido, el concentrado de una frita o mezcla de fritas presente en la tinta digital antideslizante según la presente invención comprende, preferentemente:

- a. Una frita o mezcla de fritas con un tamaño de partícula (D90) igual o inferior a 300 nm, una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 950 °C y 1180° C, en un porcentaje en peso comprendido entre 33% y 53% del peso del concentrado. En la formulación del concentrado de una frita o mezcla de fritas, según la presente invención, la selección de la temperatura de reblandecimiento y la mezcla de una o varias fritas vendrá determinada por el ciclo de cocción. De esta manera cuando se utiliza un ciclo de cocción de menor temperatura, por ejemplo, alrededor de 950°C o 1000 °C, es posible formular una tinta digital antideslizante con únicamente una frita en la formulación, cuya temperatura de reblandecimiento estaría alrededor de dicho intervalo. A medida que la temperatura del ciclo de cocción se incrementa, la tinta digital antideslizante según la presente invención se formula con dos o más fritas de diferente temperatura de reblandecimiento, en la proporción que asegura la adherencia e integración de las fritas y las partículas de materia prima en la baldosa cerámica a la temperatura máxima de cocción del horno. Otro aspecto de la invención es la posibilidad de ajustar la integración y adherencia de las partículas de materias primas a través de la concentración de dichas fritas en el concentrado de frita o mezcla de fritas. Como se ha indicado, de acuerdo con la presente invención, la frita o mezcla de fritas se encuentra en el concentrado de frita en un porcentaje en peso comprendido entre 33% y 53% del peso del concentrado.
- b. Un dispersante o mezcla de dispersantes en un porcentaje en peso comprendido entre 3,4% y 5,40% del peso del concentrado. La selección de los mismos dependerá del medio de la tinta digital antideslizante. Es decir, si el medio es polar se emplearán dispersantes específicos para medios polares y, si el medio es apolar, el dispersante o mezcla de dispersantes se

seleccionarán para dicho medio. En este sentido, en el estado de la técnica existen numerosos ejemplos de dispersantes comerciales disponibles para ambos medios. Así ejemplos de dispersantes para medios polares, a título enunciativo pero no limitativo, son derivado copolímero acrílico, sal de poliacrilato y poliéter fosfórico. En cuanto a ejemplos de dispersantes para medios apolares, a título enunciativo pero no limitativo, son derivado de ácidos carboxílicos, ésteres grasos poliméricos y ésteres poliméricos.

c. Un disolvente o mezcla de disolventes hasta completar el peso total del concentrado,

El término “concentrado de una materia prima o mezcla de materias primas”, tal y como se utiliza en la presente invención, se refiere a una composición que comprende una materia prima o mezcla de materias primas, un dispersante o mezcla de dispersantes y, un disolvente o mezcla de disolventes. Dicho concentrado de materia prima o mezcla de materias primas se caracteriza por que se obtiene mediante un proceso de molturación y, posteriormente, se mezcla con otros concentrados o componentes para formular la tinta definitiva. En este sentido el concentrado de una materia prima o mezcla de materias primas, según la presente invención, contribuye a conseguir la propiedad antideslizante de la baldosa cerámica. Indicar que todos los sólidos utilizados como materias primas son opacos, pero, una vez molturados y combinados según la invención y, aplicados y cocidos sobre la baldosa cerámica se vuelven transparentes, en el sentido de que no alteran los efectos estéticos y/o cromáticos derivados de los esmaltes y tintas cromáticas aplicados sobre la baldosa cerámica previamente a la tinta digital antideslizante. Para ello el proceso de molturación de dicho concentrado comprende los pasos anteriormente descritos

El concentrado de materia prima o mezcla de materias primas según la presente invención comprende, adicionalmente, un dispersante o mezcla de dispersantes, en un porcentaje en peso comprendido entre 3,95% y 7% del peso del concentrado. La selección de los mismos dependerá también del medio polar o apolar de la tinta digital antideslizante. Como se ha indicado anteriormente en esta descripción, en el estado de la técnica existen numerosos ejemplos de dispersantes comerciales disponibles para ambos medios. Asimismo, el concentrado de materia prima o mezcla de materias primas, según la presente invención, comprende también en su formulación uno o varios disolventes. Igualmente, la selección de los disolventes vendrá determinada por la polaridad final que se quiera proporcionar a la tinta digital antideslizante, así como otros aspectos de costes y compatibilidad con los componentes del equipo de inyección,

previamente mencionados. En este sentido, en el estado de la técnica existen números ejemplos de disolventes polares o apolares de viscosidad conocida.

Cabe también destacar que la tinta digital antideslizante objeto de invención se introduce en un equipo de impresión digital y se encuentra continuamente en movimiento en el circuito de impresión. Como consecuencia se genera espuma y burbujas. La presencia de espuma o burbujas es un gran problema cuando se imprime mediante tecnología DoD puesto que el cabezal de inyección inyecta aire en vez de tinta, lo que provoca un defecto en la impresión. Por ello la presente invención comprende un antiespumante o mezcla de antiespumantes en un porcentaje en peso comprendido entre 0,020% y 0,05% del peso de la tinta. Ejemplos de antiespumantes comerciales, a título enunciativo pero no limitativo, son BKY67, BYK81, BYK88, BYKA530, BYK52, BYK1752 y BYK A505, todos ellos viables tanto en medios polares como apolares.

La presente invención contempla también que la tinta digital antideslizante comprende en su composición un humectante o mezcla de humectantes en un porcentaje en peso comprendido entre 0,05% y 2% del peso de la tinta. Ejemplos, a título enunciativo pero no limitativo, son mezcla de éteres con glicol de polietileno-polipropileno con éter monobencílico y alcoholes C8-C10, copolímero de poliéter polisiloxano, surfactantes no iónicos, polidimetilsiloxano modificado con poliéter, derivados fluorados, alcoholes alcoxilados, copolímeros de óxido de etileno y polietileno y polidimetilsiloxanos modificados con poliéster.

Como ajuste final de la formulación de la tinta digital antideslizante, según la presente invención, se contempla adicionalmente la adición de un disolvente o mezcla de disolventes hasta completar el peso total de la tinta. Con el fin de asegurar la completa estabilidad de la formulación de la tinta digital antideslizante, la selección del disolvente o mezcla de disolventes coincide con la polaridad de los disolventes presentes en el concentrado de frita o mezcla de fritas y en el concentrado de materia prima o mezcla de materias primas.

Otra característica de la presente invención es que, para conseguir las propiedades deseadas, en la formulación de la tinta y de los concentrados de una frita o mezcla de fritas y de una materia prima o mezcla de materias primas, el disolvente o mezcla de disolventes debe tener una viscosidad a 25 °C comprendida entre 1 cP y 50 cP y, además, en el caso de que se trate de una mezcla de disolventes, al menos el 80% de dicha mezcla debe tener una viscosidad igual o inferior a 20 cP. Indicar que en el campo de las tintas para inyección de tinta es habitual el uso de la unidad cegesimal centipoise (cP) donde 1 cP equivale a 0,001 Pa·s en el Sistema Internacional de Unidades. La selección de los disolventes vendrá determinada por la polaridad final que

se quiera proporcionar a la tinta digital antideslizante. En el estado de la técnica existen números ejemplos de disolventes polares a apolares de viscosidad conocida. No obstante, la selección de los disolventes no solo dependerá del valor de viscosidad, sino también de otros aspectos como la disponibilidad, el precio o la compatibilidad con los

5 componentes del equipo de inyección (membranas, bombas, filtros y, en general, cualquier componente en contacto con la tinta digital).

La presente invención también contempla dos características adicionales del concentrado de una frita o mezcla de fritas y del concentrado de una materia prima o mezcla de materias primas. Por una parte, la primera característica adicional es que los

10 valores de viscosidad final del concentrado a 40 °C en función de la velocidad de cizalladura del concentrado son:

- a. Entre 3 cP y 35 cP a 10 s⁻¹ de velocidad de cizalladura.
- b. Entre 10 cP y 20 cP a 100 s⁻¹ de velocidad de cizalladura.
- c. Entre 10 cP y 20 cP a 1000 s⁻¹ de velocidad de cizalladura.

15 La medida de la velocidad de cizalladura se ha realizado con un reómetro de tipo cono-plato Anton Paar modelo MCR102. El procedimiento de medida consiste en colocar la tinta en una placa horizontal calefactable. Posteriormente el cono baja y comienza a girar midiéndose el par de torsión. A partir del valor de par de torsión se calcula el valor de viscosidad a una determinada temperatura y velocidad de cizalladura.

20 La segunda característica adicional del concentrado de una frita o mezcla de fritas y del concentrado de una materia prima o mezcla de materias primas es que el valor de tensión superficial final está comprendido entre 15 mN/m y 35 mN/m.

Para conseguir que la composición de tinta digital objeto de invención proporcione la propiedad antideslizante sin afectar a la transparencia y acabado estético de la baldosa

25 cerámica, es necesario la combinación simultáneamente de la propia formulación de la tinta, de un proceso de obtención específico del concentrado de una materia prima o mezcla de materias primas, y de un procedimiento específico de obtención de la tinta. En este sentido, la presente invención contempla, como segundo objeto de la invención, un proceso de obtención de la tinta digital antideslizante descrita anteriormente que

30 comprende:

- i. Molturación del concentrado de una frita o mezcla de fritas,
 - ii. Molturación del concentrado de una materia prima o mezcla de materias primas,
 - iii. Mezcla de los dos concentrados obtenidos según los procesos de molturación
- 35 anteriores para obtener una mezcla de concentrados, y

- iv. Adición a la mezcla de concentrado de al menos un antiespumante, de al menos un humectante y de al menos un disolvente hasta completar el peso total de la tinta para su posterior mezclado.

Separando de manera independiente los procesos de molturación de los
5 diferentes concentrados, la tinta digital antideslizante se obtiene de forma más eficiente, ya que los tiempos de molturación de las fritas son superiores a los tiempos de molturación de las materias primas. Por lo tanto, de esta manera cada concentrado es molturado durante el tiempo estrictamente necesario.

Por otra parte, se ha descubierto que la molturación conjunta de las materias
10 primas y las fritas afecta a la estabilidad final de la composición de tinta digital antideslizante.

Un método de medida de la propiedad antideslizante es la norma UNE-ENV 12633:2003 “Método de la determinación del valor de la resistencia al deslizamiento/resbalamiento de los pavimentos pulidos y sin pulir”. Este método de
15 ensayo, también conocido como ensayo del péndulo de fricción, consiste en emplear un artilugio que reproduce la fricción de un tacón sobre un determinado suelo. Para ello el equipo de ensayo del péndulo consta, a grandes rasgos, de un patín revestido de un elastómero dispuesto al final del brazo del péndulo; un dispositivo para la elevación y bajada del eje de suspensión del brazo del péndulo, de manera que el patín pueda oscilar
20 libremente sobre la superficie de la probeta y ser regulado para recorrer una superficie sobre una longitud fijada de (126 ± 1) mm; y una aguja marcadora, equilibrada al eje de suspensión, que indica, sobre una escala circular, la posición más alejada alcanzada por el brazo del péndulo en su oscilación. Dicha escala circular contiene marcas de 0 a 150 (valor Rd) en intervalos de 5 unidades. Para realizar la medida de la fricción se eleva el
25 eje de suspensión a una posición horizontal inicial de manera que la aguja marcadora indica un valor 0. Se coloca la probeta de ensayo en su dimensión más larga en el sentido del recorrido del péndulo, y centrada respecto al patín de goma y al eje de suspensión del péndulo. Se humedece la superficie de la probeta y el patín de goma con una gran cantidad de agua y, seguidamente, se deja caer el péndulo y la aguja marcadora desde
30 la posición horizontal inicial. Se anota la posición de la aguja marcadora sobre la escala. Se repite el mismo procedimiento de medida un total de cinco veces.

Tomando como referencia esta norma, la tinta digital antideslizante objeto de invención se caracteriza por proporcionar un valor Rd de resistencia al deslizamiento sobre la baldosa cerámica una vez cocida, igual o superior 45, cuando la cantidad de tinta
35 depositada sobre la baldosa cerámica es igual o superior a 50 g/m².

De acuerdo con ello, un tercer objeto de la presente invención es una baldosa cerámica impresa con la tinta digital antideslizante, según la presente invención, y cocida, caracterizada porque, previamente a la aplicación de la tinta digital antideslizante, se aplican esmaltes, solos o en combinación con tintas digitales cromáticas, para obtener
 5 los efectos estéticos y/o cromáticos deseados, que no se ve afectados o modificados tras la aplicación y cocción con la tinta digital antideslizante.

FORMAS PREFERENTES DE REALIZACIÓN

Los siguientes ejemplos se proporcionan a título ilustrativo, y no se pretende que
 10 sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

Se prepararon cuatro concentrados de frita o mezcla de fritas según la presente invención. El primero (CF1) y segundo (CF2) en un medio apolar y el tercero (CF3) y cuarto (CF4) en medio polar. Para ello cada concentrado se sometió a un proceso de
 15 molturación hasta conseguir un tamaño de partícula (D90) igual o inferior a 300 nm. En la tabla se indica la composición de cada uno de ellos, así como la temperatura de reblandecimiento de cada frita.

Tabla 1

	COMPONENTE	CF1	CF2	CF3	CF4
Frita 1 (950 °C)	Frita	53	5		
Frita 2 (1100 °C)	Frita		8	25	
Frita 3 (1180 °C)	Frita		20	15	35
Exxol D80	Disolvente de viscosidad menor o igual a 20 cP (25 °C)	12	17,80		
2-etilhexilpalmitato	Disolvente de viscosidad menor o igual a 20 cP (25 °C)	25	35		
Éster de ciclohexanona	Disolvente de viscosidad mayor de 20 cP (25 °C)	4,59	10,8		
Agua	Disolvente de viscosidad menor o igual a 20 cP (25 °C)			33	28
2,3-butanodiol	Disolvente de viscosidad menor o igual a 20 cP (25 °C)			12	13,60
Ciclohexanona	Disolvente de viscosidad menor o igual a 20 cP (25 °C)			5	10

Polietilenglicol 200	Disolvente de viscosidad mayor de 20 cP (25 °C)				5
1,4-butanodiol	Disolvente de viscosidad mayor de 20 cP (25 °C)			5,9	5
Derivado copolímero acrílico	Dispersante	3,41	3		
Sal de poliacrilato y poliéter fosfórico	Dispersante	2	0,4		
Derivado ácidos carboxílicos	Dispersante			4,10	
Ésteres grasos poliméricos	Dispersante				1,50
Ésteres poliméricos	Dispersante				1,90

Asimismo, también se prepararon cuatro concentrados de materia prima o mezcla de materias primas, según la presente invención. El primero (CMP1) y segundo (CMP2) en un medio apolar y el tercero (CMP3) y cuarto (CMP4) en medio polar. Para ello cada
5 concentrado se sometió al proceso de molturación según la presente invención, hasta conseguir un tamaño de partícula (D90) igual o inferior a 300 nm.

En concreto, el proceso de molturación de cada concentrado de materia prima o mezclas de materias primas, comprendió las siguientes etapas:

- i. Mezcla en una mezcladora de una materia prima o una mezcla de materias primas sólidas en un porcentaje en peso comprendido entre 36% y 64% del peso del concentrado,
10
- ii. Introducción en un molino, con microbolas de un diámetro de 0,3-0,4 mm para molturación, de:
 - la materia prima o mezcla de materias primas sólidas previamente mezcladas,
15
 - al menos un dispersante líquido en un porcentaje en peso comprendido entre 3,95% y 7% del peso del concentrado, y
 - al menos un disolvente o mezcla de disolventes líquidos hasta completar el peso total del concentrado, y
- 20 iii. Molturación hasta conseguir un tamaño de partícula D90 igual o inferior a 300 nm.

Tabla 2

	COMPONENTE	CMP1	CMP2	CMP3	CMP4
Cuarzo	Materia prima	22	5		30
Alúmina	Materia prima	14		13	12
Mullita	Materia prima		20		
Feldespató sódico	Materia prima		15		10
Feldespató potásico	Materia prima		10		
Wollastonita	Materia prima			10	
Óxido de cinc	Materia prima		14	5	8
Exxol D80	Disolvente de viscosidad menor o igual a 20 cP (25 °C)	13,51	10		
2-etilhexilpalmitato	Disolvente de viscosidad menor o igual a 20 cP (25 °C)	35,5	20		
Éster de ciclohexanona	Disolvente de viscosidad mayor de 20 cP (25 °C)	8	2,06		
Agua	Disolvente de viscosidad menor o igual a 20 cP (25 °C)			10	15
2,3-butanodiol	Disolvente de viscosidad menor o igual a 20 cP (25 °C)			21,50	18
Ciclohexanona	Disolvente de viscosidad menor o igual a 20 cP (25 °C)			20	1,06
Polietilenglicol 200	Disolvente de viscosidad mayor de 20 cP (25 °C)				2
1,4-butanodiol	Disolvente de viscosidad mayor de 20 cP (25 °C)			15	
Derivado copolímero acrílico	Dispersante	3,10	1,50		
Sal de poliacrilato y poliéter fosfórico	Dispersante	3,89	2,44		

Derivado ácidos carboxílicos	Dispersante				0,54
Ésteres grasos poliméricos	Dispersante			2,50	1,50
Ésteres poliméricos	Dispersante			3	1,90

A partir de lo concentrados se prepararon cuatro tintas digitales antideslizantes, según la presente invención, la tinta T1 y T2 en medio apolar y las tintas T3 y T4 en medio polar. El procedimiento seguido para la preparación de las composiciones de tintas fue:

- 5 i. Mezcla de los dos concentrados, de fritas y de materias primas, obtenidos según los procesos de molturación para obtener una mezcla de concentrados,
- ii. Adición a la mezcla de concentrados de:
 - al menos un antiespumante en un porcentaje en peso comprendido entre 0,020% y 0,05% del peso de la tinta,
 - 10 - al menos un humectante en un porcentaje en peso comprendido entre 0,05% y 0,20% del peso de la tinta,
 - al menos un disolvente hasta completar el peso total de la tinta,
 - iii. Mezclado.

Tabla 3

		T1	T2	T3	T4
CF1	Concentrado fritas medio apolar	76,1			
CF2	Concentrado fritas medio apolar		76,1		
CF3	Concentrado fritas medio polar			76,1	
CF4	Concentrado fritas medio polar				76,1
CMP1	Concentrado materias primas medio apolar	23,5			
CMP2	Concentrado materias primas medio apolar		23,5		
CMP3	Concentrado materias primas medio polar			23,5	

CMP4	Concentrado materias primas medio polar				23,5
BYK67	Antiespumante	0,02		0,015	0,020
BYK88	Antiespumante		0,030	0,020	0,025
Polidimetilsiloxanos modificados con poliéster	Humectante	0,025			0,05
Surfactantes no iónicos	Humectante	0,025	0,02	0,1	0,10
Éster de ciclohexanona	Disolvente de viscosidad mayor de 20 cP (25 °C)	0,33	0,15		
2,3-butanodiol	Disolvente de viscosidad menor o igual a 20 cP (25 °C)		0,20	0,1	0,205
Ciclohexanona	Disolvente de viscosidad menor o igual a 20 cP (25 °C)			0,165	

Ejemplo 1. Aplicación de la tinta digital antideslizante sobre baldosa cerámica de monococción porosa con efecto brillo transparente.

Se prepararon dos baldosas cerámicas CT1 y CT2, ambas crudas y esmaltadas con un esmalte que proporciona efecto brillo transparente cuando se somete a un ciclo de cocción del tipo monococción porosa.

Sobre la baldosa cerámica CT1 se imprimió por separado y mediante un equipo de inyección de tinta DoD cinco tintas cromáticas formuladas en un medio apolar, que permiten desarrollar los colores cian, marrón, rosa, amarillo y negro. En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m².

Sobre esta baldosa cerámica CT2 se imprimió por separado y mediante un equipo de inyección de tinta DoD las mismas cinco tintas cromáticas formuladas en un medio apolar, que permiten desarrollar los colores cian, marrón, rosa, amarillo y negro. En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue también de 20 g/m². Seguidamente sobre dicha baldosa cerámica con los cinco colores depositados, se imprimió también mediante el mismo equipo de inyección de tinta DoD la tinta digital antideslizante T1 según la presente invención. La tinta digital antideslizante T1 se depositó sobre toda la baldosa cerámica con un gramaje de 50 g/m².

Finalmente, ambas baldosas cerámicas CT1 y CT2 se cocieron en un ciclo de cocción del tipo monococción porosa, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1120 °C.

Una vez cocidas, las baldosas cerámicas CT1 y CT2 se evaluaron desde el punto de vista de rendimiento cromático de cada color y brillo a 60° del esmalte cocido. En la siguiente tabla se muestra la medida de los parámetros cromáticos L, a* y b* en ambas baldosas cerámicas para cada uno de los colores, así como el brillo del esmalte cocido en unidades GU. Como se puede observar la aplicación de la tinta digital antideslizante T1 según la presente invención, no altera ni el efecto cromático ni el brillo final de la baldosa cerámica.

Tabla 4

	CT1			CT2		
	L	a*	b*	L	a*	b*
Cian	52,9	-9,15	-15,25	52,75	-9,35	-15,05
Marrón	39,58	18,23	16,9	39,20	18,12	16,25
Rosa	53,43	31,02	7,59	53,08	31,12	7,30
Amarillo	79,71	3,59	44,23	79,52	3,24	44,31
Negro	29,85	1,52	2,63	29,95	1,78	2,45
Brillo (60°)	104			104		

Asimismo, sobre ambas baldosas cerámicas CT1 y CT2 se evaluó la propiedad antideslizante, según la norma UNE-ENV 12633:2003. En la siguiente tabla se muestra los resultados obtenidos. Como se puede observar la aplicación de la tinta digital antideslizante T1 proporciona a la superficie de la baldosa cerámica CT2 un valor Rd igual o superior a 45.

Tabla 5

	CT1	CT2
Rd (norma UNE-ENV 12633:2003)	20	55

Ejemplo 2. Aplicación de la tinta digital antideslizante sobre baldosa cerámica de monococción porosa con efecto mate.

Se prepararon dos baldosas cerámicas CT3 y CT4, ambas crudas y esmaltadas con un esmalte que proporciona efecto mate cuando se somete a un ciclo de cocción del tipo monococción porosa.

Sobre la baldosa cerámica CT3 se imprimió por separado y mediante un equipo de inyección de tinta DoD cinco tintas cromáticas formuladas en un medio apolar, que

permiten desarrollar los colores cian, marrón, rosa, amarillo y negro. En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m².

Sobre la baldosa cerámica CT4 se imprimió por separado y mediante un equipo de inyección de tinta DoD las mismas cinco tintas cromáticas formuladas en un medio apolar, que permiten desarrollar los colores cian, marrón, rosa, amarillo y negro. En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue también de 20 g/m². Seguidamente sobre dicha baldosa cerámica con los cinco colores depositados, se imprimió también mediante el mismo equipo de inyección de tinta DoD la tinta digital antideslizante T2 según la presente invención. La tinta digital antideslizante T2 se depositó sobre toda la baldosa cerámica con un gramaje de 85 g/m².

Finalmente, ambas baldosas cerámicas CT3 y CT4 se cocieron en un ciclo de cocción del tipo monococción porosa, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1140 °C.

Una vez cocidas, las baldosas cerámicas CT3 y CT4 se evaluaron desde el punto de vista de rendimiento cromático de cada color. En la siguiente tabla se muestra la medida de los parámetros cromáticos L, a* y b* en ambas baldosas cerámicas para cada uno de los colores. Como se puede observar la aplicación de la tinta digital antideslizante T2 según la presente invención, no altera el efecto cromático final de la baldosa cerámica.

Tabla 6

	CT3			CT4		
	L	a*	b*	L	a*	b*
Cian	50,01	-9,85	-16,7	50,21	-9,25	-16,8
Marrón	40,21	19,4	19,91	40,26	19,37	20,02
Rosa	56,11	30,19	8,89	56,51	30,58	8,94
Amarillo	78,46	6,18	45,16	78,01	6,50	45,55
Negro	27,81	0,79	1,59	27,23	0,65	1,45

20

Asimismo, sobre ambas baldosas cerámicas CT3 y CT4 se evaluó la propiedad antideslizante, según la norma UNE-ENV 12633:2003. En la siguiente tabla se muestra los resultados obtenidos. Como se puede observar la aplicación de la tinta digital antideslizante T2 proporciona a la superficie de la baldosa cerámica CT4 un valor Rd igual o superior a 45.

Tabla 7

	CT3	CT4
Rd (norma UNE-ENV 12633:2003)	25	50

Ejemplo 3. Aplicación de la tinta digital antideslizante sobre baldosa cerámica de porcelánico con efecto brillo transparente.

Se prepararon dos baldosas cerámicas CT5 y CT6, ambas crudas y esmaltadas
5 con un esmalte que proporciona efecto brillo transparente cuando se somete a un ciclo de cocción del tipo porcelánico.

Sobre la baldosa cerámica CT5 se imprimió por separado y mediante un equipo de inyección de tinta DoD cinco tintas cromáticas formuladas en un medio polar, que permiten desarrollar los colores cian, marrón, rosa, amarillo y negro. En todos los colores
10 el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m².

Sobre la baldosa cerámica CT6 se imprimió por separado y mediante un equipo de inyección de tinta DoD las mismas cinco tintas cromáticas formuladas en un medio polar, que permiten desarrollar los colores cian, marrón, rosa, amarillo y negro. En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue también de 20 g/m². Seguidamente
15 sobre dicha baldosa cerámica con los cinco colores depositados, se imprimió también mediante el mismo equipo de inyección de tinta DoD la tinta digital antideslizante T3 según la presente invención. La tinta digital antideslizante T3 se depositó sobre toda la baldosa cerámica con un gramaje de 72 g/m².

Finalmente, ambas baldosas cerámicas CT5 y CT6 se cocieron en un ciclo de
20 cocción del tipo porcelánico, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1250 °C.

Una vez cocidas, las baldosas cerámicas CT5 y CT6 se evaluaron desde el punto de vista de rendimiento cromático de cada color y brillo a 60° del esmalte cocido. En la siguiente tabla se muestra la medida de los parámetros cromáticos L, a* y b* en ambas
25 baldosas cerámicas para cada uno de los colores, así como el brillo del esmalte cocido en unidades GU. Como se puede observar la aplicación de la tinta digital antideslizante T3 según la presente invención, no altera ni el efecto cromático ni el brillo final de la baldosa cerámica.

Tabla 8

	CT5			CT6		
	L	a*	b*	L	a*	b*
Cian	51,41	-4,12	-14,05	50,95	-4,25	-14,85
Marrón	41,44	18,31	17,07	41,05	18,20	17,15
Rosa	51,95	31,25	8,06	51,80	31,20	8,10
Amarillo	80,31	-0,22	37,95	80,35	-0,25	37,85

Negro	27,82	0,89	-0,4	27,85	0,92	-0,35
Brillo (60°)	105			105		

Asimismo, sobre ambas baldosas CT5 y CT6 se evaluó la propiedad antideslizante, según la norma UNE-ENV 12633:2003. En la siguiente tabla se muestra los resultados obtenidos. Como se puede observar la aplicación de la tinta digital antideslizante T3 proporciona a la superficie de la baldosa cerámica CT6 un valor Rd igual o superior a 45.

Tabla 9

	CT5	CT6
Rd (norma UNE-ENV 12633:2003)	25	45

Ejemplo 4. Aplicación de la tinta digital antideslizante sobre baldosa cerámica de porcelánico con efecto mate.

Se prepararon dos baldosas cerámicas CT7 y CT8, ambas crudas y esmaltadas con un esmalte que proporciona efecto mate cuando se somete a un ciclo de cocción del tipo porcelánico.

Sobre la baldosa cerámica CT7 se imprimió por separado y mediante un equipo de inyección de tinta DoD cinco tintas cromáticas formuladas en un medio polar, que permiten desarrollar los colores cian, marrón, rosa, amarillo y negro. En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m².

Sobre la baldosa cerámica CT8 se imprimió por separado y mediante un equipo de inyección de tinta DoD las mismas cinco tintas cromáticas formuladas en un medio polar, que permiten desarrollar los colores cian, marrón, rosa, amarillo y negro. En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue también de 20 g/m². Seguidamente sobre dicha baldosa cerámica con los cinco colores depositados, se imprimió también mediante el mismo equipo de inyección de tinta DoD la tinta digital antideslizante T4 según la presente invención. La tinta digital antideslizante T4 se depositó sobre toda la baldosa cerámica con un gramaje de 90 g/m².

Finalmente, ambas baldosas cerámicas CT7 y CT8 se cocieron en un ciclo de cocción del tipo porcelánico, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1200 °C.

Una vez cocidas, las baldosas cerámicas CT7 y CT8 se evaluaron desde el punto de vista de rendimiento cromático de cada color. En la siguiente tabla se muestra la medida de los parámetros cromáticos L, a* y b* en ambas baldosas cerámicas para cada

uno de los colores. Como se puede observar la aplicación de la tinta digital antideslizante T4 según la presente invención, no altera el efecto cromático final de la baldosa cerámica.

Tabla 10

	CT7			CT8		
	L	a*	b*	L	a*	b*
Cian	50,4	-7,1	-20,47	50,35	-7,15	-20,35
Marrón	42,7	19,6	19,2	42,50	19,45	19,38
Rosa	84,97	2,66	2,81	85,02	2,25	2,95
Amarillo	79,53	4,27	41,27	79,20	4,15	41,12
Negro	29,45	0,21	1,65	29,50	0,25	1,72

- 5 Asimismo, sobre ambas baldosas cerámicas CT7 y CT8 se evaluó la propiedad antideslizante, según la norma UNE-ENV 12633:2003. En la siguiente tabla se muestra los resultados obtenidos. Como se puede observar la aplicación de la tinta digital antideslizante T4 proporciona a la superficie de la baldosa cerámica CT8 un valor Rd igual o superior a 45.

Tabla 11

	CT7	CT8
Rd (norma UNE-ENV 12633:2003)	30	45

10

Ejemplo 5. Aplicación de la tinta digital antideslizante sobre baldosa cerámica de porcelánico con efecto brillo transparente sin decorar.

- Se prepararon dos baldosas cerámicas CT9 y CT10, ambas crudas y esmaltadas con un esmalte que proporciona efecto brillo transparente cuando se somete a un ciclo de cocción del tipo porcelánico.

- 15 Sobre la baldosa cerámica CT10 se imprimió mediante un equipo de inyección de tinta DoD la tinta digital antideslizante T3 según la presente invención. La tinta digital antideslizante T3 se depositó sobre toda la baldosa cerámica con un gramaje de 72 g/m².

- Finalmente, ambas baldosas cerámicas CT9 y CT10 se cocieron en un ciclo de cocción del tipo porcelánico, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1250 °C.

- 20 Una vez cocidas, las baldosas cerámicas CT9 y CT10 se evaluaron desde el punto de vista de brillo del esmalte cocido en unidades GU. Como se puede observar la aplicación de la tinta digital antideslizante T3 según la presente invención, no altera el
25 brillo final de la baldosa cerámica.

Tabla 12

	CT9	CT10
Brillo (60°)	105	105

Asimismo, sobre ambas baldosas cerámicas CT9 y CT10 se evaluó la propiedad antideslizante, según la norma UNE-ENV 12633:2003. En la siguiente tabla se muestra los resultados obtenidos. Como se puede observar la aplicación de la tinta digital antideslizante T3 proporciona a la superficie de la baldosa cerámica CT10 un valor Rd

5 igual o superior a 45.

Tabla 13

	CT9	CT10
Rd (norma UNE-ENV 12633:2003)	25	45

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tinta aplicable mediante tecnología gota bajo demanda (DoD-*drop-on-demand*) de inyección de tinta del tipo que proporciona propiedad antideslizante cuando se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1250 °C, y que comprende:
 - a. Un 76,1% de un concentrado de una frita o mezcla de fritas, obtenido mediante un proceso de molturación,
 - b. Un 23,5% de un concentrado de una materia prima o mezcla de materias primas sólidas, obtenido mediante un proceso de molturación que comprende:
 - i. Mezcla en una mezcladora de una materia prima o mezcla de materias primas sólidas, seleccionadas del grupo que comprende cuarzo, alúmina, mullita, feldespato sódico, feldespato potásico, wollastonita y óxido de cinc, y en un porcentaje en peso comprendido entre 36% y 64% del peso del concentrado,
 - ii. Introducción en un molino, con microbolas de un diámetro de 0,3-0,4 mm para molturación, de la materia prima o mezcla de materias primas sólidas previamente mezcladas, de al menos un dispersante líquido en un porcentaje en peso comprendido entre 3,95% y 7% del peso del concentrado, y de al menos un disolvente o mezcla de disolventes líquidos hasta completar el peso total del concentrado,
 - iii. Molturación hasta conseguir un tamaño de partícula D90 igual o inferior a 300 nm.
 - c. Un antiespumante o mezcla de antiespumantes en un porcentaje en peso comprendido entre 0,020% y 0,05% del peso de la tinta,
 - d. Un humectante o mezcla de humectantes en un porcentaje en peso comprendido entre 0,05% y 0,20% del peso de la tinta,
 - e. Un disolvente o mezcla de disolventes hasta completar el peso total de la tinta.
2. La composición de tinta según la reivindicación 1, donde el concentrado de una frita o mezcla de fritas, comprende:
 - a. Una frita o mezcla de fritas con un tamaño de partícula (D90) igual o inferior a 300 nm, una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 950 °C y 1180° C, en un porcentaje en peso comprendido entre 33% y 53% del peso del concentrado,
 - b. Un dispersante o mezcla de dispersantes en un porcentaje en peso comprendido entre 3,4% y 5,40% del peso del concentrado,

- c. Un disolvente o mezcla de disolventes hasta completar el peso total del concentrado,
3. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el disolvente o mezcla de disolventes es polar o apolar.
- 5 4. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el disolvente o mezcla de disolventes tiene una viscosidad a 25 °C comprendida entre 1 cP y 50 cP.
5. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde al menos el 80% de la mezcla de disolventes tiene una viscosidad a 25 °C igual o inferior
- 10 a 20 cP.
6. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde los valores de viscosidad final a 40 °C en función de la velocidad de cizalladura del concentrado son:
 - a. Entre 3 cP y 35 cP a 10 s⁻¹ de velocidad de cizalladura.
 - b. Entre 10 cP y 20 cP a 100 s⁻¹ de velocidad de cizalladura.
 - 15 c. Entre 10 cP y 20 cP a 1000 s⁻¹ de velocidad de cizalladura.
7. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde el valor de tensión superficial final del concentrado está comprendido entre 15 mN/m y 35 mN/m.
8. Procedimiento de obtención de la composición de la tinta digital antideslizante, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende los siguientes pasos:
 - 20 i. Molturación del concentrado de una frita o mezcla de fritas,
 - ii. Molturación del concentrado de una materia prima o mezcla de materias primas,
 - iii. Mezcla de los dos concentrados obtenidos según los procesos de molturación anteriores para obtener una mezcla de concentrados, y
 - 25 iv. Adición a la mezcla de concentrados del al menos un antiespumante, del al menos un humectante y del al menos un disolvente hasta completar el peso total de la tinta para su posterior mezclado.
9. Baldosa cerámica impresa con una composición de tinta antideslizante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores y cocida, caracterizada porque presenta
- 30 un valor Rd igual o superior a 45, cuando la cantidad de dicha tinta antideslizante depositada sobre dicha baldosa cerámica es igual o superior a 50 g/m².
10. Baldosa cerámica impresa con una composición de tinta digital antideslizante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores y cocida, caracterizada porque previamente a la aplicación de la tinta antideslizante, se aplican esmaltes, solos o en
- 35 combinación con tintas digitales cromáticas, para obtener los efectos estéticos y/o

cromáticos deseados, que no se ven afectados o modificados tras la aplicación y cocción con la tinta digital antideslizante.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202130192

②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.03.2021

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C09D11/30** (2014.01)
C04B41/81 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CN 111362728 A (GUANGDONG JIA MEI CERAM CO et al.) 03/07/2020; resumen; resumen WPI; ejemplos; reivindicaciones	1-10
A	CN 107201083 A (SHANDONG GUOCIKANG LITAI NEW MATERIAL TECH CO LTD et al.) 26/09/2017; resumen; resumen WPI.	1-10
A	AMRUTE AMOL, P., et al., High-surface-area corundum by mechanochemically induced phase transformation of boehmite, Science, 25/10/2019, Vol. 366, N° 6464, páginas 485-489, ISSN 0036-8075(print) ISSN 1095-9203(electronic), <DOI: doi:10.1126/science.aaw9377>; resumen, fig.1.	1-10
A	CN 107032833 A (FOSHAN OCEANO CERAM CO LTD) 11/08/2017; resumen; resumen WPI.	1-10
A	CN 111333328 A (FOSHAN DONGPENG CERAMIC DEV CO LTD) 26/06/2020; resumen; resumen WPI.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
07.01.2022

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09D, C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL