(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
11 de abril de 2019 (11.04.2019)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2019/068946 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:
C09D 11/30 (2014.01) *C04B 41/80* (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2018/070624

(22) Fecha de presentación internacional:
27 de septiembre de 2018 (27.09.2018)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201731178 04 de octubre de 2017 (04.10.2017) ES

(71) Solicitante: **TORRECID, S.A.** [ES/ES]; Ctra. Castellón s/ n., 12110 Alcora (Castellón) (ES).

(72) Inventores: **RUIZ VEGA, Óscar**; TORRECID, S.A., Ctra. Castellón, s/n, 12110 Alcora (Castellón) (ES). **FORÉS FERNANDES, Alejandro**; Torrecid, S.a., Ctra. Castellón, S/n, 12110 Alcora (castellón) (ES). **SANMIGUEL ROCHE, Francisco**; Torrecid, S.a., Ctra. Castellón, S/n, 12110 Alcora (castellón) (ES).

(74) Mandatario: **ARIZTI ACHA, Mónica**; Garrigues Ip, S.l.p., Hermosilla, 3, 28001 Madrid (ES).

(81) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:
— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
— *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

WO 2019/068946 A1

(54) Title: WATER-BASED INK COMPOSITION

(54) Título: COMPOSICIÓN DE TINTA EN BASE AGUA

(57) **Abstract:** The invention relates to a water-based ink composition for drop-on-demand (DoD) printing technology, which is intended for enamelling and decorating ceramic products and provides colour or ceramic effects on ceramic supports once it has been subjected to a cycle of firing at temperatures between 850 and 1280 °C.

(57) **Resumen:** Composición de tinta en base agua para tecnología de impresión por gota bajo demanda (Drop-on-demand – Do D) destinada el esmaltado y decoración de productos cerámicos y que proporciona efectos cromáticos o cerámicos en soportes cerámicos una vez sometidas a un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 850 °C y 1280 °C.

COMPOSICIÓN DE TINTA EN BASE AGUA

DESCRIPCIÓN

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) que proporcionan efectos cromáticos o cerámicos en soportes cerámicos una vez sometidas a un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 850 ºC y 1280 ºC.

ESTADO DE LA TÉCNICA

La decoración y esmaltado de productos cerámicos mediante inyección de tinta está ampliamente implementada a nivel industrial. En este sentido existen equipos basados en la tecnología de cabezales de inyección denominada gota bajo demanda (DoD). La impresión DoD se caracteriza por utilizar cabezales de impresión basados en el uso de piezoeléctricos con frecuencias de disparo, que dependiendo del fabricante del cabezal, oscilan entre los 0,05 - 300 KHz, siendo los fabricantes más conocidos de este tipo de cabezales las empresas Dimatix (Fujifilm), Xaar, Seiko, KM o Ricoh entre otros, para generar gotas de tinta a escala picométrica que salen a través de un orificio con un diámetro no superior a 50 micrómetros Las gotas son expulsadas solamente cuando son requeridas, por eso se denomina “bajo demanda”. Una característica fundamental que deben cumplir las tintas para aplicación mediante tecnología DoD es un tamaño de partícula D50 a nivel nanométrico, con el fin de evitar que las partículas puedan bloquear los orificios de salida del cabezal de inyección. Otra particularidad importante es la estabilidad de la tinta en el equipo de impresión para conseguir una correcta impresión. Esta estabilidad incluye valores constantes de ciertos parámetros como viscosidad, tensión superficial y velocidad de secado. También es importante destacar la ausencia de sedimentación de las partículas sólidas nanométricas puesto que provoca también el bloqueo de los orificios de salida de la tinta en los cabezales de inyección y por lo tanto, la ausencia de impresión.

En el estado de la técnica existen composiciones de tintas y esmaltes cerámicos basadas en este tipo de tecnología DoD de impresión digital. Así la patente ES2257957 protege una tinta exenta de agua compuesta por materiales inorgánicos y que, una vez depositada sobre el soporte cerámico y sometida a un tratamiento térmico, desarrolla una coloración. Además, la mencionada patente ES2257957 describe el uso de agentes dispersantes y agentes

estabilizantes solubles en el medio no acuoso de la tinta. Su principal función consiste en estabilizar las partículas sólidas manteniéndolas suspendidas en el medio no acuoso y por lo tanto, evitando su aglomeración y sedimentación. Sin embargo estos agentes dispersantes y estabilizantes se caracterizan por no ser efectivos cuando se requiere estabilizar partículas (pigmentos, fritas cerámicas o materias primas cerámicas) en un medio que contenga agua puesto que, dada su naturaleza química, no se solubilizan en un medio que contiene agua. La razón se debe a que su mecanismo de estabilización de las partículas sólidas se basa en una estructura química capaz de interaccionar estéricamente con la partícula sólida en el medio no acuoso.

Por su parte la patente ES2468553 describe una composición de esmalte digital para baldosas cerámicas que comprende una parte líquida exenta de agua, partículas inorgánicas de fritas cerámicas y/o materias primas cerámicas y al menos un dispersante. Nuevamente los dispersantes y humectantes descritos en la patente ES2468553 se caracterizan por ser únicamente efectivos en la estabilización estérica de las partículas en medios no acuosos y por lo tanto, son inviables en medios líquidos con agua.

Destacar también la solicitud de patente P201631554 que describe un esmalte cerámico en base agua para su aplicación mediante tecnología digital distinta de Drop-on-Demand sobre sustratos cerámicos. La característica principal de este esmalte digital es que, dado que no está destinado a su aplicación mediante tecnología DoD, comprende un alto contenido en frita cerámica y/o materias primas cerámicas (entre 40% y 55% en peso) y de elevado tamaño de partícula, comprendido entre 40 micrómetros y 65 micrómetros. Para estabilizar el alto contenido en sólidos y su elevado tamaño de partícula la solicitud de patente se caracteriza por emplear específicamente cloruro sódico y/o poliacrilato sódico y/o poliacrilato potásico y/o un poliuretano etoxilado. Sin embargo estos compuestos son únicamente efectivos para formulaciones que si bien están basadas en agua, contienen elevados contenidos en sólidos con un tamaño de partícula D100 superior a 40 micrómetros.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

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.

El término “soporte cerámico” tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a toda superficie plana o con relieve consistente en una mezcla de arcillas y/o materiales cerámicos (fritas cerámicas, silicatos, feldespatos, óxidos, etc.) conformada mediante las técnicas habituales en el sector cerámico como prensa, laminado o extrusión, entre otras, que puede estar esmaltada o sin esmaltar así como cruda o sometida a un ciclo de cocción. Ejemplos de soporte cerámico, a título enunciativo pero no limitativo, incluye baldosas cerámicas, tejas, ladrillos, vajilla y sanitario.

La presente invención es una tinta en base agua, cuyo medio líquido contiene agua en un porcentaje mínimo del 20% del peso de la fase líquida, para inyección de tinta mediante tecnología DoD destinada al esmaltado o decoración de soportes cerámicos. A diferencia del estado de la técnica, que basa la estabilidad de las nanopartículas para tecnología DoD en el uso de disolventes no acuosos, sin contenido de agua, y dispersantes que estabilizan mediante interacción estérica, es decir, utilizando la morfología de la molécula de dispersante para obstaculizar la aglomeración de nanopartículas; la presente invención consigue estabilizar partículas nanométricas en medios acuosos, entre otros aspectos, mediante el uso de aditivos específicos, entre los que destaca el uso de dispersantes. Estos dispersantes presentes en las tintas en base agua objeto de invención, consiguen estabilizar las nanopartículas mediante la combinación tanto de interacciones nanopartícula-dispersante de tipo electrostático, es decir, neutralización de cargas entre la molécula de dispersante y la partícula; como de interacciones de tipo estérico. Solo mediante la combinación de ambas interacciones es posible conseguir tintas base agua para tecnología DoD estables y con un comportamiento correcto durante la impresión.

A su vez, la tinta de la presente invención se caracterizada porque, una vez depositada sobre el soporte cerámico proporciona efectos cromáticos o cerámicos después de un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 850 ºC y 1280 ºC.

El hecho de que la tinta objeto de invención comprenda un medio líquido base agua, con un contenido en agua en un porcentaje mínimo del 20% del peso de la fase líquida, supone una mejora medioambiental ya que durante el tratamiento térmico se reducen las emisiones de

CO_2 y otros compuestos químicos respecto de las tintas existentes en el estado de la técnica.

La presente invención proporciona una tinta en base agua aplicable mediante tecnología DoD que comprende:

a. Agua con una conductividad (k) inferior a 50 μS/cm y en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 10% y 45%.
b. Al menos un disolvente en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 10% y 55%. Este disolvente o mezcla de disolventes se caracteriza porque es completamente soluble en agua en todas las proporciones.
c. Al menos un tipo de partícula sólida en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 15% y 50%.
d. Al menos un dispersante completamente soluble en el medio líquido base agua de la tinta y en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 1% y 25%.
e. Al menos un humectante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.
f. Al menos un antiespumante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,01% y 1%.
g. Al menos un conservante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.

En la formulación de tintas para tecnología de inyección de tinta DoD es fundamental definir una serie de propiedades que aseguren su correcto comportamiento. En este sentido cabe destacar el valor de la viscosidad en función de la velocidad de cizalladura o derivada de la deformación transversal respecto del tiempo, tanto cuando la tinta base agua está prácticamente en reposo (velocidad de cizalladura a 10 s^{-1}) como cuando se encuentra en movimiento en el circuito del equipo impresión (velocidad de cizalladura comprendido entre 100 s^{-1} y 1000 s^{-1}). 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 base agua 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. En este sentido la tinta base agua objeto de la presente invención se caracteriza por tener los siguientes valores de viscosidad a 40 ºC en función de la velocidad de cizalladura:

- Entre 8 cP y 35 cP a 10 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
- Entre 8 cP y 35 cP a 100 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
- Entre 6 cP y 30 cP a 1000 s^{-1} de velocidad de cizalladura.

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.

Los disolventes empleados en la tinta objeto de invención se caracterizan porque son completamente solubles en agua en cualquier proporción. Estos disolventes se seleccionan del grupo que comprende monoetilenglicol, monopropilenglicol, etilenglicol propil éter, etilenglicol n-butil éter, dietilenglicol, dietilenglicol metil éter, dietilenglicol etil éter, dietilenglicol n-butil éter, trietilenglicol, trietilenglicol metil éter, trietilenglicol etil éter, trietilenglicol n-butil éter, tripropilenglicol metil éter, polietilenglicol de peso molecular igual o inferior a 400 g/mol, 1,2,3-propanotriol y 1,5-pentanodiol.

De acuerdo con la presente invención, la partícula sólida presente en la tinta en base agua, constituye la fase sólida de la tinta y comprende, al menos, o un pigmento cerámico, o una frita cerámica o una materia prima cerámica o una mezcla de las anteriores.

En una realización preferida de la presente invención la tinta en base agua comprende:

a. Agua con una conductividad inferior a 50 μS/cm y en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 10% y 45%.
b. Al menos un disolvente en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 10% y 55%. Este disolvente o mezcla de disolventes se caracteriza porque es completamente soluble en agua en todas las proporciones.
c. Al menos un pigmento cerámico en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 15% y 50% y con un tamaño de partícula D50 inferior a 500 nanómetros.
d. Al menos un dispersante completamente soluble en el medio líquido base agua de la tinta y en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 1% y 25%.
e. Al menos un humectante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.
f. Al menos un antiespumante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,01% y 1%.

g. Al menos un conservante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.

El término “pigmento cerámico” tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a todo compuesto inorgánico sintético o natural que se caracteriza por permanecer inalterable y aportar una coloración al soporte cerámico una vez depositado sobre el mismo y realizado el tratamiento térmico correspondiente. Ejemplos de pigmentos cerámicos, a título enunciativo pero no limitativo, son diversas estructuras cristalinas como silicato de zirconio, olivino, esfena, espinelas, perovskitas, hematitas, etc., tal cual o dopadas con cationes como por ejemplo praseodimino, vanadio, cobalto, hierro, cromo, cerio, etc., óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cromo y óxido de cobalto.

En otra realización preferida de la presente invención la tinta en base agua comprende el uso de al menos una frita cerámica en la composición de la tinta en base agua. El tamaño de partícula de la frita o fritas cerámicas es inferior a 650 nanómetros expresado en D50 y tiene un coeficiente de dilatación térmica comprendido entre 40 x 10^{-7} $ºC^{-1}$ y 80 x 10^{-7} $ºC^{-1}$ medido a 300 ºC. Las fritas cerámicas pueden realizarse, a título enunciativo pero no limitativo, a partir de productos naturales o sintéticos como óxidos, silicatos, carbonatos, aluminosilicatos, boratos, etc, de calcio, silicio, cinc, bismuto, boro, potasio, zirconio, cerio, etc o sus mezclas.

Adicionalmente, en otra forma de realización, la tinta base agua puede contener materias primas cerámicas con un tamaño de partícula D50 inferior a 500 nanómetros. El término “materia prima cerámica” tal y como se utiliza en la presente invención a todo compuesto químico distinto de las fritas cerámicas y pigmentos cerámicos que se incorpora directamente a la composición de la tinta base agua objeto de invención. Ejemplos de materia prima cerámica, a título enunciativo pero no limitativo, incluye feldespato sódico, feldespato potásico, feldespato de litio, alúmina, arcillas caoliníticas, arcillas illíticas, silicato de zirconio, óxido de zinc, óxido de wolframio, dolomita, caolín, cuarzo, óxido de bario, mullita, bentonita, wollastonita, oxido de estaño, nefelina, oxido de bismuto, óxido de boro, colemanita, carbonato de calcio, fosfato de aluminio, oxido de manganeso, espodumeno, talco, óxido de magnesio, cristobalita, rutilo y anatasa.

Asimismo, en otra realización preferida de la presente invención la tinta en base agua comprende:

a. Agua con una conductividad inferior a 50 μS/cm y en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 10% y 45%.
b. Al menos un disolvente en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 10% y 55%. Este disolvente o mezcla de disolventes se caracteriza porque es completamente soluble en agua en todas las proporciones.
c. Al menos una frita cerámica y al menos una materia prima cerámica en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 15% y 50%. La frita cerámica tiene un tamaño de partícula D50 inferior a 650 nanómetros y la materia prima cerámica un tamaño de partícula D50 inferior a 500 nanómetros.
d. Al menos un dispersante completamente soluble en el medio líquido base agua de la tinta y en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 1% y 25%.
e. Al menos un humectante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.
f. Al menos un antiespumante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,01% y 1%.
g. Al menos un conservante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.

Dado que las partículas sólidas presentes en las tintas en base agua objeto de invención se caracterizan por un bajo tamaño de partícula y un contenido en sólidos de hasta 50% en peso de la tinta, uno de los aspectos más importantes para conseguir una correcta estabilidad es la selección del dispersante o dispersantes presentes en la formulación. En este sentido la tinta base agua objeto de invención presenta la ventaja frente al estado de la técnica de que el dispersante o mezcla de dispersantes es completamente soluble en el medio líquido acuoso de la tinta y tiene una óptima interacción con las partículas que se desea estabilizar, evitando su sedimentación. En este sentido el dispersante completamente soluble en la parte líquida de la tinta se selecciona del grupo que comprende sal de poliacrilato, copolímero de acrilato, copolímero acrílico de alto peso molecular, alcóxidos, derivados de ácido graso modificado no iónico, sal de ácido carboxílico, poliéter fosfórico y sal de ácido policarboxílico.

La presente invención comprende también el uso de al menos un humectante que sea capaz de actuar correctamente en un medio acuoso y con los tamaños de partícula y sus concentraciones propias de la tinta base agua objeto de invención. En este sentido el humectante se selecciona del grupo que comprende mezcla de éteres con glicol de polietileno-polipropileno con éter monobencílico y alcoholes C8-C10, copolímero de poliéter polisiloxano y surfactantes no iónicos.

Cabe también destacar que la tinta base agua 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 aplicación final. Por ello la presente invención comprende también al menos un antiespumante que se selecciona del grupo que comprende siliconas modificadas, polidimetilsiloxanos, derivados de aceite mineral y derivados grasos.

A diferencia de las tintas y esmaltes digitales presentes en el estado de la técnica, el elevado contenido en agua de las tintas objeto de invención hace necesario la incorporación de conservantes que evita el desarrollo de bacterias y otro tipo de microorganismos que degradan la composición. Por ello la tinta base agua de la presente invención comprende al menos un conservante que se selecciona del grupo que comprende mezcla de 1,2-benciisotiazol-3-ona y 1,2-benciisotiazol-3(2H)-ona, 2-metil-2H-isotiazol-3-ona, bronopol, piritona de sodio y tetrametiol acetileno diurea.

Otra propiedad importante de la tinta es la tensión superficial puesto que determina su comportamiento en la placa frontal (*face-plate*) del cabezal de inyección. En este sentido la tinta base agua de la presente invención tiene un valor de tensión superficial comprendido entre 20 mN/m y 40 mN/m.

Dado que la tinta contiene agua es de especial importancia ajustar la evaporación de la misma cuando se encuentra en el equipo de impresión digital DoD, puesto que provocaría el resecado de la tinta en los orificios de salida del cabezal de inyección y por lo tanto, su obturación. Para ello la tinta base agua objeto de invención se caracteriza por tener una velocidad de evaporación inferior a 35% cuando se calienta a 50 ºC durante 240 minutos. La velocidad de evaporación es un término ampliamente utilizado en la formulación de tintas

digitales del sector cerámico para definir la pérdida de peso de una composición a una determinada temperatura y tiempo. Concretamente en la presente invención la velocidad de evaporación se ha determinado mediante el método de termogravimetria empleando para ello un equipo de termogravimetría marca Netzsch modelo STA409. El equipo contiene una base sobre la que se deposita un recipiente que contiene la muestra a medir. Para ello previamente se coloca el recipiente sin muestra y se tara la termobalanza para descartar la masa del recipiente. Seguidamente se adiciona al recipiente una masa conocida (m0) de la muestra a medir. El equipo pesa automáticamente la masa m0. Seguidamente se calienta el equipo a 50 ºC sin la presencia del recipiente con la muestra. Una vez ha llegado a 50 ºC, se deposita el recipiente con la muestra y se deja a dicha temperatura durante 240 minutos. El equipo registra la pérdida de masa durante ese tiempo (m1). Finalmente se calcula la velocidad de evaporación según la ecuación:

$$\text{Velocidad de evaporación} = \frac{(m0-m1)}{m0} x100\ (\%)$$

FORMAS PREFERENTES DE REALIZACIÓN

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

Ejemplo 1. Tinta base agua con efecto cromático.

Se prepararon seis tintas base agua según la presente invención que permiten desarrollar colores cian (tinta 1), marrón (tinta 2), rosa (tinta 3), amarillo (tinta 4), negro (tinta 5) y blanco (tinta 6). Las composiciones de las tintas están expresadas como porcentaje en peso se indican en la siguiente tabla:

		1	2	3	4	5	6
Agua	Agua	19,1	28,3	25	23	27	28,85
1,2,3-propanotriol	Disolvente	35,1	26,25			5	12,75
Trietilenglicol	Disolvente	10					2,5
Trietilenglicol metil éter	Disolvente		2,5	19,4	22,5	10,65	
Polietilenglicol (200 g/mol)	Disolvente		2,5				10
Polietilenglicol (400 g/mol)	Disolvente			16,25	20	7	

Pigmento cerámico cian	Partícula sólida	21					
Pigmento cerámico marrón	Partícula sólida		32				
Pigmento cerámico rosa	Partícula sólida			25			
Pigmento cerámico amarillo	Partícula sólida				24		
Pigmento cerámico negro	Partícula sólida					38	
$ZrSiO_4$	Partícula sólida						39
Copolímero acrílico de alto peso molecular	Dispersante					3	
Sal de poliacrilato	Dispersante	0,25	6	8	6	3	3,5
Derivado de ácido graso modificado no iónico	Dispersante	14		6	2		
Poliéter fosfórico	Dispersante		1,7		2	6	3
Mezcla de éteres con glicol de polietileno-polipropileno con éter monobencílico y alcoholes C8-C10	Humectante	0,30				0,15	0,15
Copolimero de Poliéter polisiloxano	Humectante		0,5		0,35		
Surfactante no iónico	Humectante			0,15			
Silicona modificada	Antiespumante	0,15		0,1		0,05	
Polidimetilsiloxano	Antiespumante		0,15		0,1	0,05	0,15
Mezcla de 1,2-benciisotiazol-3-ona y 1,2-benciisotiazol-3(2H)-ona, 2-metil-2H-isotiazol-3-ona	Conservante	0,1	0,1	0,1	0,05	0,1	0,1

Las propiedades de cada una de las tintas base agua se indican a continuación.

Propiedades	1	2	3	4	5	6
Viscosidad (40 ºC) a 10 s^{-1} (cP)	22,0	13,0	19,1	22,1	12,0	12,3
Viscosidad (40 ºC) a 100 s^{-1} (cP)	20,4	11,5	17,4	21,3	11,3	10,2
Viscosidad (40 ºC) a 1000 s^{-1} (cP)	18,5	10,1	15,8	18,5	10,1	9,1
Tensión superficial (mN·m)	35	28	27	30	35	35
Velocidad evaporación (50ºC, 240 minutos) (%)	21,3	29,4	27,6	27,4	29,1	30,5

Las tintas base agua 1, 2, 3, 4, 5 y 6 se aplicaron con un equipo de inyección de tinta DoD sobre baldosas cerámicas crudas y esmaltadas con esmaltes brillantes y mate para monococción porosa, baldosas cerámicas crudas y esmaltadas con esmaltes brillantes y mate para porcelánico, tejas crudas esmaltadas con esmalte brillante y vajilla cruda y esmaltada con esmalte brillante. Posteriormente cada producto decorado con las tintas base agua se sometió a un ciclo de cocción. En todos los casos se consiguió productos con la decoración cromática completamente integrada y con las características técnicas y estéticas correctas exigidas para cada producto.

Ejemplo 2. Tinta base agua con efecto cerámico.

Se prepararon cuatro tintas base agua según la presente invención que permiten desarrollar efectos cerámicos mate para monococción porosa (tinta 7), efecto semi-opaco para porcelánico (tinta 8), efecto brillante (tinta 9) para porcelánico y efecto mate para porcelánico (tinta 10). Las composiciones de las tintas están expresadas como porcentaje en peso se indican en la siguiente tabla:

		7	8	9	10
Agua	Agua	28,05	33,73	25	27,91
1,2,3-propanotriol	Disolvente	23,75	21,05		9
Trietilenglicol	Disolvente	5	5	12,5	
Trietilenglicol metil éter	Disolvente			17,5	3
Polietilenglicol (200 g/mol)	Disolvente	6			
Polietilenglicol (400 g/mol)	Disolvente			7,5	8
1,5-pentanodiol	Disolvente				2,8
Frita cerámica mate porosa (CDT=59 x 10^{-7} $ºC^{-1}$ a 300 ºC)	Partícula sólida	27			

Frita cerámica brillante(CDT=62 x 10^{-7} $ºC^{-1}$ a 300 ºC)	Partícula sólida			23	
Cuarzo	Partícula sólida	3,5	8,20		4,49
Al_2O_3	Partícula sólida	0,5	1,75		6,28
Feldespato potásico	Partícula sólida	1			
Feldespato sódico	Partícula sólida		7,82		15,66
$ZrSiO_4$	Partícula sólida		14,4		
Wollastonita	Partícula sólida			8,9	15,66
Copolímero acrílico de alto peso molecular	Dispersante	1,5	2		4,25
Sal de poliacrilato	Dispersante	2,25	5	3	
Derivado de ácido graso modificado no iónico	Dispersante				1,5
Alcóxido polimérico	Dispersante			1	
Mezcla de éteres con glicol de polietileno-polipropileno con éter monobencílico y alcoholes C8-C10	Humectante	1	0,25		
Copolimero de Poliéter polisiloxano	Humectante			0,5	0,5
Surfactante no iónico	Humectante		0,1	0	0,4
Silicona modificada	Antiespumante	0,15	0,1		0,3
Polidimetilsiloxano	Antiespumante		0,1	0,5	
Mezcla de 1,2-benciisotiazol-3-ona y 1,2-benciisotiazol-3(2H)-ona, 2-metil-2H-isotiazol-3-ona	Conservante	0,1		0,05	
Bronopol	Conservante			0,05	0,25
Colorante soluble en agua	Colorante	0,2	0,5	0,5	

Las propiedades de cada una de las tintas base agua se indican a continuación.

Propiedades	7	8	9	10
Viscosidad (40 ºC) a 10 s^{-1} (cP)	18,3	14,3	20,5	17,3
Viscosidad (40 ºC) a 100 s^{-1} (cP)	16,8	12,8	19,2	15,1
Viscosidad (40 ºC) a 1000 s^{-1} (cP)	15,2	11,3	18,3	14,6
Tensión superficial (mN/m)	30,3	29,2	27,5	32,2
Velocidad evaporación (50ºC, 240 minutos) (%)	29,55	35,68	28,15	30,25

La tinta base agua 7 se aplicó con un equipo de inyección de tinta DoD sobre un soporte de monococción porosa crudo y engobado y se sometió a un ciclo térmico a una temperatura máxima de 1140 ºC, obteniéndose un esmalte con efecto mate generado por la tinta base agua 7.

La tinta base agua 8 se aplicó con un equipo de inyección de tinta DoD sobre un soporte de porcelánico crudo y esmaltado con un esmalte brillante y se sometió a un tratamiento térmico a una temperatura máxima de 1195 ºC, obteniéndose una baldosa cerámica de porcelánico con un esmalte brillante y sobre el mismo un efecto semi-opaco generado por la tinta base agua 8.

La tinta base agua 9 se aplicó con un equipo de inyección de tinta DoD sobre un soporte de porcelánico crudo y engobado de porcelánico y se sometió a un tratamiento térmico a una temperatura máxima de 1195 ºC, obteniéndose una baldosa cerámica de porcelánico con un esmalte con efecto brillante generado por la tinta base agua 9.

La tinta base agua 10 se aplicó con un equipo de inyección de tinta DoD sobre un soporte de porcelánico crudo y engobado y se sometió a un ciclo térmico a una temperatura máxima de 1195 ºC, obteniéndose un esmalte con efecto mate generado por la tinta base agua 10.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tinta aplicable mediante tecnología por gota bajo demanda (DoD-*drop-on-demand*) de inyección de tinta del tipo que son sometidas a un tratamiento térmico tras la impresión que comprende:
    a. Agua con una conductividad inferior a 50 μS/cm y en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 10% y 45%.
    b. Al menos un disolvente completamente soluble en agua en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 10% y 55%.
    c. Al menos un tipo de partícula sólida en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 15% y 50%.
    d. Al menos un dispersante completamente soluble en el medio líquido base agua de la tinta y en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 1% y 25%.
    e. Al menos un humectante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.
    f. Al menos un antiespumante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,01% y 1%.
    g. Al menos un conservante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.
2. La composición de tinta base agua según la reivindicación 1 donde los valores de viscosidad a 40 ºC en función de la velocidad de cizalladura son:
    a. Entre 8 cP y 35 cP a 10 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
    b. Entre 8 cP y 35 cP a 100 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
    c. Entre 6 cP y 30 cP a 1000 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
3. La composición de tinta base agua según la reivindicación 1 donde los disolventes solubles en agua se seleccionan del grupo que comprende monoetilenglicol, monopropilenglicol, etilenglicol propil éter, etilenglicol n-butil éter, dietilenglicol, dietilenglicol metil éter, dietilenglicol etil éter, dietilenglicol n-butil éter, trietilenglicol, trietilenglicol metil éter, trietilenglicol etil éter, trietilenglicol n-butil éter, tripropilenglicol metil éter, polietilenglicol de peso molecular igual o inferior a 400 g/mol, 1,2,3-propanotriol y 1,5-pentanodiol.
4. La composición de tinta base agua según la reivindicación 1 donde la partícula sólida es un pigmento cerámico.

5. La composición de tinta base agua según la reivindicación 4 donde el pigmento cerámico tiene un tamaño de partícula D50 inferior a 500 nanómetros.
6. La composición de tinta base agua según la reivindicación 1 donde la partícula sólida es una frita cerámica.
7. La composición tinta base agua según la reivindicación 6 donde la frita cerámica tiene un tamaño de partícula D50 inferior a 650 nanómetros y un coeficiente de dilatación térmica comprendido entre 40 x 10^{-7} $ºC^{-1}$ y 80 x 10^{-7} $ºC^{-1}$ a 300 ºC,
8. La composición de tinta base agua según la reivindicación 1 donde la partícula sólida es una materia prima cerámica.
9. La composición de tinta base agua según la reivindicación 8 donde la materia prima cerámica tiene un tamaño de partícula D50 inferior a 500 nanómetros y se selecciona del grupo que comprende Al_2O_3, cuarzo, ZnO, WO_3, Fe_2O_3, $ZrSiO_4$, feldespato sódico, feldespato potásico, feldespato de litio, nefelina, mullita, wollastonita, arcilla caolinítica , arcilla illítica, bentonitas.
10. La composición de tinta base agua según la reivindicación 1 donde el dispersante completamente soluble en la parte líquida de la tinta se selecciona del grupo que comprende sal de poliacrilato, copolímero de acrilato, copolímero acrílico de alto peso molecular, alcóxidos, derivados de ácido graso modificado no iónico, sal de ácido carboxílico, poliéter fosfórico y sal de ácido policarboxílico.
11. La composición de tinta base agua según la reivindicación1 donde el humectante se selecciona del grupo que comprende mezcla de éteres con glicol de polietileno-polipropileno con éter monobencílico y alcoholes C8-C10, copolímero de poliéter polisiloxano y surfactantes no iónicos.
12. La composición de tinta base agua según la reivindicación 1 donde el antiespumante se selecciona del grupo que comprende siliconas modificadas, polidimetilsiloxanos, derivados de aceite mineral y derivados grasos.
13. La composición de tinta base agua según la reivindicación 1 donde el conservante se selecciona del grupo que comprende mezcla de 1,2-benciisotiazol-3-ona y 1,2-benciisotiazol-3(2H)-ona y 2-metil-2H-isotiazol-3-ona, bronopol, piritona de sodio y tetrametiol acetileno diurea.
14. La composición de tinta base agua según la reivindicación 1 caracterizada porque también contiene otros aditivos solubles en la parte líquida de la tinta que se seleccionan del grupo que comprende colorantes e inhibidores de corrosión.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2018/070624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/30 (2014.01)
C04B41/80 (2006.01)
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D, C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016042097 A1 (CERAMCO S P A) 24/03/2016, pages 1 - 2; pages 11 - 12; examples 1, 2.	1-14
X	US 2004233262 A1 (RANDLER RUDOLF ET AL.) 25/11/2004, abstract; paragraphs [0014 - 0025]; [0055 - 0057]; [0066]; [0072]; examples.	1-14
A	US 2006229382 A1 (SCHWEIKART KARL-HEINZ ET AL.) 12/10/2006, paragraphs [0015 - 0034].	1-14
A	US 2014345495 A1 (AHRENS HENDRIK) 27/11/2014, paragraphs [0046 - 0077].	1-14
A	EP 2998370 A1 (DOVER EUROP SÁRL) 23/03/2016, table.	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01/02/2019	**(04/02/2019)**
Name and mailing address of the ISA/ OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Facsimile No.: 91 349 53 04	Authorized officer M. García Poza Telephone No. 91 3495568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2018/070624

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015036812 A1 (LANDA CORP LTD) 19/03/2015, examples.	1-14
A	EP 2918560 A1 (TORRECID SA) 16/09/2015, examples.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/ES2018/070624

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2016042097 A1	24.03.2016	BR112017005437 A2	12.12.2017
		MX2017003618 A	31.10.2017
		US2017298245 A1	19.10.2017
		CN106715608 A	24.05.2017
		EP3194511 A1	26.07.2017
EP2998370 A1	23.03.2016		30.11.2017
		US2017342292 A1	23.03.2016
		CN105419482 A	17.03.2016
		US2016075897 A1	10.10.2017
		US9783695 B2	18.03.2016
		FR3025801 A1	09.03.2018
		FR3025801 B1	31.01.2018
US2004233262 A1	25.11.2004		31.01.2004
		KR20040010843 A	11.04.2004
		TW583280B B	21.05.2004
		MXPA04000025 A	11.11.2004
		JP2004534141 A	16.05.2006
		ES2252481T T3	14.04.2004
		EP1406974 A1	16.11.2005
		EP1406974 B1	23.01.2003
		WO03006555 A1	16.01.2003
		DE10133051 A1	14.04.2004
		CZ20040030 A3	25.08.2004
		CN1524113 A	04.01.2006
		CN1234776C C	23.01.2003
		CA2453208 A1	22.06.2004
		BR0210828 A	31.01.2006
WO2015036812 A1	19.03.2015		
		NONE	
US2014345495 A1	27.11.2014		11.07.2013
		DE102012000230 A1	19.11.2014
		EP2802633 A1	18.11.2015
		EP2802633 B1	18.07.2013
		WO2013104405 A1	10.10.2013
US2006229382 A1	12.10.2006	WO2013104405 A9	27.01.2006
			05.12.2011
		KR20060008911 A	26.10.2006
		KR101088532B B1	16.09.2007
		JP2006524279 A	04.11.2004
		ES2280957T T3	25.01.2006
		WO2004094541 A1	10.01.2007
		EP1618159 A1	11.11.2004
		EP1618159 B1	10.05.2006
		DE10318233 A1	26.12.2007
		CN1771307 A	04.11.2004
		CN100357372C C	18.04.2006
		CA2523256 A1	18.11.2014
		BRPI0409672 A	15.10.2015
EP2918560 A1	16.09.2015	BRPI0409672 B1	
		US2015291841 A1	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ES2018/070624

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		ES2468553 A1	16.06.2014
		ES2468553 B1	31.03.2015
		WO2014072553 A1	15.05.2014

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2018/070624

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
C09D11/30 (2014.01)
C04B41/80 (2006.01)
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C09D, C04B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	WO 2016042097 A1 (CERAMCO S P A) 24/03/2016, páginas 1 - 2; páginas 11 - 12; ejemplos 1, 2.	1-14
X	US 2004233262 A1 (RANDLER RUDOLF ET AL.) 25/11/2004, resumen; párrafos [0014 - 0025]; [0055 - 0057]; [0066]; [0072]; ejemplos.	1-14
A	US 2006229382 A1 (SCHWEIKART KARL-HEINZ ET AL.) 12/10/2006, párrafos [0015 - 0034].	1-14
A	US 2014345495 A1 (AHRENS HENDRIK) 27/11/2014, párrafos [0046 - 0077].	1-14
A	EP 2998370 A1 (DOVER EUROP SÁRL) 23/03/2016, tabla.	1-14

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.
"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
01/02/2019	**04 de febrero de 2019 (04/02/2019)**
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España) Nº de fax: 91 349 53 04	Funcionario autorizado M. García Poza Nº de teléfono 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2018/070624

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 2015036812 A1 (LANDA CORP LTD) 19/03/2015, ejemplos.	1-14
A	EP 2918560 A1 (TORRECID SA) 16/09/2015, ejemplos.	1-14

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2018/070624

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2016042097 A1	24.03.2016	BR112017005437 A2	12.12.2017
			31.10.2017
		MX2017003618 A	19.10.2017
		US2017298245 A1	24.05.2017
		CN106715608 A	26.07.2017
		EP3194511 A1	
EP2998370 A1	23.03.2016		30.11.2017
		US2017342292 A1	23.03.2016
		CN105419482 A	17.03.2016
		US2016075897 A1	10.10.2017
		US9783695 B2	18.03.2016
		FR3025801 A1	09.03.2018
		FR3025801 B1	
US2004233262 A1	25.11.2004		31.01.2004
		KR20040010843 A	11.04.2004
		TW583280B B	21.05.2004
		MXPA04000025 A	11.11.2004
		JP2004534141 A	16.05.2006
		ES2252481T T3	14.04.2004
		EP1406974 A1	16.11.2005
		EP1406974 B1	23.01.2003
		WO03006555 A1	16.01.2003
		DE10133051 A1	14.04.2004
		CZ20040030 A3	25.08.2004
		CN1524113 A	04.01.2006
		CN1234776C C	23.01.2003
		CA2453208 A1	22.06.2004
		BR0210828 A	
WO2015036812 A1	19.03.2015		
		NINGUNO	
US2014345495 A1	27.11.2014		11.07.2013
		DE102012000230 A1	19.11.2014
			18.11.2015
		EP2802633 A1	18.07.2013
		EP2802633 B1	10.10.2013
		WO2013104405 A1	
US2006229382 A1	12.10.2006	WO2013104405 A9	27.01.2006
			05.12.2011
		KR20060008911 A	26.10.2006
		KR101088532B B1	16.09.2007
		JP2006524279 A	04.11.2004
		ES2280957T T3	25.01.2006
		WO2004094541 A1	10.01.2007
		EP1618159 A1	11.11.2004
		EP1618159 B1	10.05.2006
		DE10318233 A1	26.12.2007
		CN1771307 A	04.11.2004
		CN100357372C C	18.04.2006
		CA2523256 A1	18.11.2014
		BRPI0409672 A	
EP2918560 A1	16.09.2015	BRPI0409672 B1	15.10.2015
		US2015291841 A1	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2018/070624

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
		ES2468553 A1	16.06.2014
		ES2468553 B1	31.03.2015
		WO2014072553 A1	15.05.2014
---	---	---	---