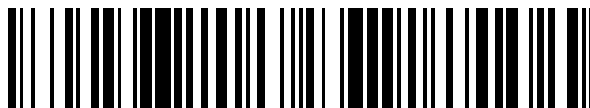


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 875 698**

21 Número de solicitud: 202030407

51 Int. Cl.:

C09D 11/30 (2014.01)

C09D 5/18 (2006.01)

C09K 21/00 (2006.01)

D06B 1/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

07.05.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.11.2021

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

RUIZ VEGA, Óscar;
BRUGADA SECO, Laura;
CORTS RIPOLL, Juan Vicente y
CONCEPCIÓN HEYDORN, Carlos

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

54 Título: **COMPOSICIÓN DE TINTA HÍBRIDA RETARDANTE DE LLAMA**

57 Resumen:

Composición de tinta para tecnología de impresión por gota bajo demanda (*Drop-on-demand – DoD*) destinada a proporcionar simultáneamente efectos cromáticos y propiedad retardante de la llama sobre textil caracterizada por estabilizar simultáneamente pigmentos orgánicos y partículas inorgánicas y presentar un tiempo de post-llama igual o inferior a 20 segundos según la norma ISO 6941 cuando la cantidad de tinta depositada sobre el tejido es igual o superior a 20 g/m².

ES 2 875 698 A1

DESCRIPCIÓN**COMPOSICIÓN DE TINTA HIBRIDA RETARDANTE DE LLAMA**

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) que proporcionan simultáneamente efecto cromático y propiedad retardante de llama cuando se aplican sobre textil.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

 En el estado de la técnica existen ejemplos de tintas con propiedades retardantes de la llama. Así la solicitud de patente CN110183904 describe una tinta ignífuga, un método de preparación de la misma y una película ignífuga. De acuerdo con la solicitud de patente CN110183904, la tinta está compuesta 60-70 partes de resina acrílica
15 modificada con poliéster, 8-10 partes de solución de celulosa, 8-12 partes de fosfato cíclico como material retardante de la llama, 1,9-3 partes de aditivo dispersante y nivelante, 3-24 partes de solventes orgánicos que se seleccionan entre acetato de n-propilo, acetato de etilo y acetato de propilenglicol metil éter. El contenido en sólidos de la solución de celulosa está comprendido entre 10-20%. Por su parte los disolventes de
20 la solución de celulosa se seleccionan entre disolvente de éster, tolueno, butileno y al menos dos cetonas. La tinta está destinada a generar capas sobre PET. Sin embargo, la solicitud CN110183904 presenta una serie de limitaciones. Por una parte, tanto el uso de fosfato cíclico como la celulosa son inviables para la formulación de tintas destinadas a la impresión por inyección de tinta ya que ambos compuestos son insolubles en medios
25 basados en agua y glicoles. Por otra parte, tampoco es posible su estabilización como partícula insoluble mediante dispersantes que cumplan los requisitos de estabilidad exigidos por esta tecnología. Además, la solución de celulosa contiene como disolventes tolueno, butileno y al menos dos cetonas. Sin embargo, estos disolventes no se pueden emplear en la formulación de tintas para inyección de tinta puesto que degradan los
30 componentes internos de plástico de los cabezales de inyección y, además, tienen una tasa de evaporación muy alta, lo que produce que la tinta se seque demasiado rápido cuando entra en contacto con los orificios del cabezal de inyección, produciendo su obturación. Adicionalmente, esta solicitud no aporta ninguna información sobre aspectos fundamentales en la formulación de una tinta como es la viscosidad y la tensión
35 superficial.

Por otra parte, la solicitud WO2020/055295 describe una composición ecológica con propiedad retardante de la llama que comprende, una solución al 4% de una sal de sulfato de amonio y otra solución al 4% de fosfato de hidrógeno disódico junto con vinagre como aditivo suavizante. Nuevamente los componentes utilizados como material retardante de llama son inviables para la formulación de tintas destinadas a la impresión por tecnología de inyección de tinta DoD, ya que es son insolubles en medios basados en agua y glicoles y, además, tampoco es posible su estabilización como partícula insoluble mediante dispersantes que cumpla los requisitos de estabilidad exigidos por esta tecnología. Destacar también, que emplea vinagre como agente suavizante, que dado su carácter ácido degrada los componentes de los cabezales de inyección. De acuerdo con la descripción de la solicitud WO2020/055295 la aplicación de la formulación se realiza mediante aerografía.

Finalmente cabe destacar que en el estado de la técnica no existen tintas capaces de estabilizar simultáneamente pigmentos orgánicos y partículas inorgánicas con propiedades retardantes de llama, debido a su naturaleza distinta. En este sentido, la presente invención contempla la formulación de una composición de tinta que es capaz de proporcionar un buen efecto cromático manteniendo la propiedad retardante de llama cuando se deposita sobre cualquier tipo de tejido sin necesidad de una preparación previa del mismo. Para ello la composición de tinta según la presente invención permite la estabilización simultánea de pigmentos orgánicos, responsables de la función cromática, y partículas inorgánicas responsables de la función retardante de llama.

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 es una tinta híbrida retardante de la llama aplicable mediante tecnología por gota bajo demanda (DoD, drop-on-demand) de inyección de tinta que proporciona simultáneamente efecto cromático y propiedad retardante de la llama cuando se imprime sobre textil.

El término “textil” tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a todo material natural o sintético que ha sido elaborado a partir de hilos, filamentos o fibras, de cualquier tamaño, incluidas micro y nanofibras, unidos por procedimientos mecánicos, térmicos o químicos. Ejemplos de materiales con los que se pueden fabricar textiles, a

título enunciativo, pero no limitativo, son algodón, cáñamo, madera, lana, lino, poliéster, nailon, polietileno, polipropileno, elastómeros, seda y licra, en estado puro o combinados entre ellos.

El término “frita” tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a una
 5 mezcla de compuestos o partículas inorgánicas que se han sometido, tras su mezcla, a un proceso de fusión y posterior enfriamiento rápido para obtener un compuesto vidrioso amorfo, es decir, sin estructura cristalina, y cuya composición se expresa en forma de óxido. Una vez obtenido el compuesto vidrioso amorfo se procede a la molturación del mismo para obtener la partícula de frita al tamaño de partícula deseado.

10 La tinta híbrida objeto de la invención comprende al menos un tipo de partícula inorgánica responsable de conferir la propiedad retardante de la llama al tejido impreso, en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 5% y 15% y con un tamaño de partícula (D90) inferior a 500 nm.

La partícula inorgánica se caracteriza por tener una temperatura de fusión
 15 comprendida entre 550 °C y 3500 °C, preferentemente entre 618 °C y 2750° C.

Dicha partícula inorgánica se selecciona del grupo que comprende $ZrSiO_4$, ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2 , frita cerámica con una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 500 °C y 1000 °C, SiO_2 , mullita feldespató sódico, feldespató potásico, feldespató de litio, arcillas caoliníticas, arcillas illíticas, óxido de wolframio, dolomita, caolín, óxido de bario,
 20 bentonita, wollastonita, óxido de estaño, nefelina, óxido de bismuto, óxido de boro, colemanita, carbonatos inorgánicos, fosfatos inorgánicos, óxido de manganeso, espodumeno, talco, óxido de magnesio, cristobalita, rutilo, anatasa o mezcla de ellas.

La temperatura de reblandecimiento de las fritas cerámicas según la invención se determina mediante microscopía óptica de calefacción, utilizando, por ejemplo, el
 25 microscopio de calentamiento L74 de Linseis.

Preferiblemente la partícula inorgánica se selecciona del grupo que comprende $ZrSiO_4$, ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2 , frita cerámica con una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 500 °C y 1000 °C, SiO_2 , mullita o mezcla de ellas. Estas partículas inorgánicas permiten cumplir todos los requisitos exigidos por la tecnología DoD de forma
 30 más eficiente y respetuosa con el medio ambiente, tanto en términos de consumo de energía como de consumo de materias primas, dada la facilidad de molturación que presentan dichas partículas para conseguir el tamaño de partícula D90 de 500 nm requerido, así como la buena estabilidad de la tinta híbrida retardante de la llama realizada con dichas partículas.

35 La selección de dichas partículas como preferentes se ha realizado tras los diferentes ensayos sobre la capacidad de las partículas inorgánicas de temperatura de

fusión adecuada para la invención, tanto de reducir su tamaño de partícula vía molidura, como sobre dispersabilidad y estabilidad en la formulación de la tinta.

La presente invención también comprende al menos un pigmento orgánico, en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 4% y 15% y que se selecciona del grupo que comprende cian, azul cobalto, azul turquesa, violeta, magenta, rojo, amarillo, naranja, negro, blanco, verde, gris o mezcla de ellos. La presente invención también comprende que el pigmento orgánico y el dispersante se utilizan en la forma de concentrados de pigmento orgánico ya dispersado con un porcentaje en peso de dispersante respecto del peso total de pigmento orgánico comprendido entre 4% y 120%.

El término "pigmento orgánico" tal y como se utiliza en la presente invención, se refiere a todo material insoluble en el medio de la tinta, de origen natural o sintético y caracterizado por comprender dobles enlaces, triples enlaces y/o grupos químicos orgánicos (amina, sulfona, cloro, hidroxilo, carboxilo, bromo, etc.) responsables de cambiar el color de la luz reflejada o transmitida como resultado de la absorción selectiva de longitud de onda, dando lugar a un determinado color. Ejemplos de pigmentos orgánicos, a título enunciativo, pero no limitativo, son pigmentos monoazoicos (pigmento yellow 1, pigmento red 3, pigmento red 187, pigmento orange 36, etc.), pigmentos diazoicos (pigmento yellow 13, pigmento yellow 17, pigmento red 144, etc.), pigmentos basados en ftalocianinas (pigmento blue 15, pigmento blue 15:1, pigmento green 7, pigmento green 36), pigmentos basados en isoindolinona, pigmentos basados en dioxazina, pigmentos antraquinónicos, pigmentos basados en quinacridona, pigmentos de perileno o mezcla de ellos.

Con el fin de fijar las partículas y pigmentos orgánicos al textil, es necesario incluir en la formulación de la tinta híbrida una resina. En este sentido, la presente invención comprende al menos una resina dispersable en agua y termocurable a una temperatura inferior a 170 °C, en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 5% y 20%. La resina se selecciona del grupo que comprende resina uretánica con grupos poliéter, resina uretánica con grupos poliéster, resina uretánica con grupos policarbonato, resina acrílica o mezcla de ellas.

Las resinas dispersables en agua y termocurables pueden formularse directamente o utilizar resinas comerciales. Ejemplos de resinas comerciales, a título enunciativo, pero no limitativo, son Joncryl HPD, Joncryl 8985, Cromoelastic SE, Cromoelastic NI, Edolan SN y Edolan SE.

La tinta híbrida retardante de la llama objeto de invención comprende también agua en un porcentaje en peso comprendido entre 20% y 35%. Junto con el agua, adicionalmente, la tinta híbrida comprende un disolvente, soluble en agua, de la familia

de los glicoles, en un porcentaje en peso comprendido entre 20% y 60%. El disolvente soluble en agua se selecciona del grupo que comprende monoetilenglicol, monopropilenglicol, etilenglicol propil éter, 1,2,3-propanotriol, etilenglicol n-butyl éter, dietilenglicol, dietilenglicol metil éter, dietilenglicol etil éter, dietilenglicol n-butyl éter, trietilenglicol, trietilenglicol metil éter, trietilenglicol etil éter, trietilenglicol n-butyl éter, tripropilenglicol metil éter, polietilenglicol, 2,3-butanodiol y 1,5-pentanodiol o mezcla de ellos.

El disolvente soluble en agua puede formularse directamente o utilizar productos comerciales. Ejemplos de disolventes comerciales, a título enunciativo, pero no limitativo, son Butyl Carbitol, Dipropylene Glycol, Dowanol DPnB Glycol Ether, Dowanol PPH Glycol Ether, Hexyl Carbitol y Butyl Cellosolve.

El hecho de que la tinta híbrida contenga agua aporta una ventaja medioambiental frente a otras formulaciones basadas en hidrocarburos y disolventes apolares. Sin embargo, este medio líquido tan polar en formulaciones de tintas para inyección de DoD supone también una dificultad añadida a la hora de estabilizar simultáneamente las partículas inorgánicas y los pigmentos orgánicos, de naturaleza orgánica. Tras la realización de numerosos ensayos experimentales se ha descubierto que mediante una óptima selección de la concentración de los dispersantes para ambos tipos de materiales se consigue la estabilización simultánea requerida. Para ello, la composición de tinta híbrida comprende:

- Al menos un dispersante para partículas inorgánicas en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,1% y 10%. Ejemplos de dispersantes para partículas inorgánicas, a título enunciativo, pero no limitativo, son sal de poliacrilato, copolímero de acrilato, alcóxidos, derivados de ácido graso modificado no iónico, sal de ácido carboxílico, poliéter fosfórico, sal de ácido policarboxílico o mezcla de ellos.

Los dispersantes para partículas inorgánicas pueden formularse directamente o utilizar productos comerciales tales como Solsperse 40000, Solsperse W320, Solsperse 43000, Disperbyk 184, Disperbyk 185, Disperbyk 190, Tego Dispers 740W y Tego Dispers 760, Joncryl 57, Joncryl 60, Joncryl 63.

- Al menos un dispersante para pigmentos orgánicos, en un porcentaje en peso de la tinta, comprendido entre el 0,16% y el 12%. Cuando en la composición se utilicen concentrados de pigmento orgánico ya dispersado, dichos concentrados se seleccionan en un porcentaje en peso respecto del peso total de pigmento orgánico, comprendido entre 4% y 120%. Ejemplos de dispersante para pigmentos orgánicos, a título enunciativo, pero no limitativo, son copolímero con

grupos afines a pigmentos orgánicos, disolución de dipropilenglicolmonometil éter y copolímeros de alto peso molecular con grupos afines a pigmentos orgánicos, disolución de 2-metil-2H-isotiazol-3-ona y copolímeros de alto peso molecular con grupos afines a pigmentos orgánicos, copolímero basado en sales de amonio cuaternario, disolución alcohólica de copolímero con grupos afines a pigmentos orgánicos o mezcla de ellos.

Los dispersantes para pigmentos orgánicos pueden formularse directamente o utilizar productos comerciales tales como Disperbyk 192, Disperbyk 199, Solsperse 47000, Solsperse 27000, Solsperse 20000 y Solsperse 54000.

Adicionalmente la tinta híbrida objeto de invención también comprende en su formulación al menos un humectante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%. 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, surfactantes aniónicos, surfactantes no iónicos o mezcla de ellos.

Además, la tinta híbrida retardante de la llama comprende al menos un antiespumante para evitar la formación de burbujas cuando se encuentra en el circuito de impresión y cuando se produce la impresión. El contenido de antiespumante está comprendido entre 0,05% y 1% del peso de la tinta, y se selecciona del grupo que comprende siliconas modificadas, polidimetilsiloxanos, derivados de aceite mineral, derivados de ácidos grasos o mezcla de ellos.

Un método de medida de la propiedad retardante de la llama en el sector textil es la norma UNE-EN ISO 6941:2003. La norma UNE-EN ISO 6941:2003 es un método para la medición de la propagación de la llama de textiles orientados verticalmente y de productos textiles cuanto están sometidos a una llama pequeña y definida. El procedimiento consiste en aplicar una llama procedente de un mechero a la superficie del borde inferior de la probeta textil que está orientada verticalmente y que tienen unas dimensiones de 560 mm de alto y 170 mm de ancho. Cada una de las probetas se coloca en el porta-probetas que contiene tres hilos marcadores de algodón, cada uno situado a una determinada distancia del borde inferior de la probeta. Seguidamente se aplica la llama de ensayo durante 10 segundos. Pasados los 10 segundos, se retira la llama y se registra el tiempo post-llama, es decir, el tiempo durante el que la llama generada en el textil se propaga verticalmente hasta la rotura del hilo superior (tercero), es decir, el más alejado de la llama. En este sentido, la composición de tinta híbrida retardante de la llama objeto de invención se caracteriza por proporcionar al tejido impreso un tiempo de post-

llama igual o inferior a 20 segundos y sin llegar al hilo superior (tercer hilo) cuando la cantidad de tinta depositada sobre dicho tejido es igual o superior a 20 g/m²

Dado que la tinta híbrida retardante de la llama objeto de invención tiene agua, puede ser necesaria la incorporación de conservantes que eviten el desarrollo de bacterias y otro tipo de microorganismos que degradan la composición. Por ello la tinta base agua de la presente invención puede comprender un conservante en un porcentaje en peso comprendido entre 0,05% y 0,1%, 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, tetrametiol acetileno diurea o mezcla de ellos.

En una realización preferida de la presente invención, la tinta híbrida retardante de la llama comprende:

- a. Partículas de ZrSiO₄, en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 5% y 15%, con un tamaño de partícula (D90) inferior a 500 nm.
- b. Al menos un pigmento orgánico en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 4% y 15% y que se selecciona del grupo que comprende cian, azul cobalto, azul turquesa, violeta, magenta, rojo, amarillo, naranja, negro, blanco, verde, gris o mezcla de ellos.
- c. Al menos una resina dispersable en agua y termocurable a una temperatura inferior a 170 °C en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 5% y 20%.
- d. Agua en un porcentaje en un peso de la tinta comprendido entre 20% y 35%.
- e. Un disolvente soluble en agua de la familia de los glicoles en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 20% y 60%.
- f. Al menos un dispersante para las partículas inorgánicas de ZrSiO₄ en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,1% y 10%.
- g. Al menos un dispersante para pigmentos orgánicos en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre el 0,16% y el 12%. Cuando en la composición se utilicen concentrados de pigmento orgánico ya dispersado, dichos concentrados se seleccionan con un porcentaje en peso del dispersante respecto del peso total de pigmento orgánico comprendido entre 4% y 120%.
- h. Al menos un humectante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.
- i. Al menos un antiespumante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.

La tinta híbrida objeto de invención también contempla que la partícula inorgánica sea una frita cerámica. En este sentido, la frita cerámica tiene una temperatura de reblandecimiento, comprendida entre 500 °C y 1000 °C.

5 En otra realización preferida de la presente invención, la tinta híbrida retardante de la llama comprende:

- 10 a. Partículas de frita cerámica con una temperatura de reblandecimiento, comprendida entre 500 °C y 1000 °C, en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 5% y 15%, con un tamaño de partícula (D90) inferior a 500 nm.
- b. Al menos un pigmento orgánico en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 4% y 15% y que se selecciona del grupo que comprende cian, azul cobalto, azul turquesa, violeta, magenta, rojo, amarillo, naranja, negro, blanco, verde, gris o mezcla de ellos.
- 15 c. Al menos una resina dispersable en agua y termocurable a una temperatura inferior a 170 °C en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 5% y 20%.
- d. Agua en un porcentaje en un peso de la tinta comprendido entre 20% y 35%.
- 20 e. Un disolvente soluble en agua de la familia de los glicoles en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 20% y 60%.
- f. Al menos un dispersante para las partículas inorgánicas de frita cerámicas en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,1% y 10%.
- 25 g. Al menos un dispersante para pigmentos orgánicos en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre el 0,16% y el 12%. Cuando en la composición se utilicen concentrados de pigmento orgánico ya dispersado, dichos concentrados se seleccionan con un porcentaje en peso del dispersante respecto del peso total de pigmento orgánico comprendido entre 4% y 120%.
- 30 h. Al menos un humectante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.
- i. Al menos un antiespumante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.

35 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°C en función de la velocidad de cizalladura:

- Entre 3 cP y 20 cP a 10 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
- Entre 3 cP y 20 cP a 100 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
- Entre 6 cP y 20 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 $0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ en el Sistema Internacional de Unidades.

Otra propiedad fundamental de la tinta en el campo de la inyección de tinta DoD es la tensión superficial, puesto que asegura que la gota salga correctamente del cabezal de impresión y se deposite sobre el textil sin expandirse, lo que provocaría una pérdida de definición del motivo impreso. En este sentido la tinta híbrida retardante de la llama objeto de invención se caracteriza por tener un valor de tensión superficial comprendido entre 15 mN/m y 35 mN/m .

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.

Se prepararon las siguientes composiciones de tinta híbrida retardante de la llama:

Tabla 1

COMPONENTE	1	2	3	4	5	6	7
------------	---	---	---	---	---	---	---

Agua	25	28	22	20	26	35	25,99
1,2,3-propanotriol	11,24	18	14,6	24,81	10,2	18	28
Monoetilenglicol	10	4,75	5	5	5	5,5	15
Dipropilenglicol	1,25	3,1	5	3,5			1,7
1,3-butanodiol	3	5	4	7	3	5,8	6,5
1,5-pentanodiol	5	8	5	3	2	4	7
Pigmento orgánico cian	4						4
Pigmento orgánico magenta		5,5					
Pigmento orgánico amarillo			7				
Pigmento orgánico negro				7,5			
Pigmento orgánico naranja					15		
Pigmento orgánico verde						6,5	
ZrSiO ₄					5		1
Frita cerámica			15				5
ZnO	15						
Al ₂ O ₃						7,25	
Mullita		10					
ZrO ₂				6,5			
Resina poliuretánica con grupos poliéster	12	6,5	9,25	12	20	5	4
Resina poliuretánica con grupos polieter		1,5				3,5	1
Resina poliuretánico con grupos policarbonato						0,25	
Resina acrílica	3						
Sal de poliacrilato			4,5		0,1		
Copolímero de acrilato	8						0,05
Derivado de ácido graso modificado no iónico	2					2,75	0,15
Alcóxidos				0,75			
Sal de ácido policarboxílico		3,5				0,5	
Sal de ácido carboxílico			2				
Poliéter fosfórico		1		2,5	0,1		
Copolímero con grupos afines a pigmentos orgánicos	0,16	4,4				1,7	0,16

Disolución de dipropilenglicolmonometil éter y copolímero de alto peso molecular con grupos afines a pigmentos orgánicos			6,3	4,25			
Copolímero basado en sales de amonio cuaternario				2,69	11,5	3,5	
Humectante basado en mezcla de éteres con glicol de polietileno-polipropileno con éter monobencílico y alcoholes C8-C10	0,3				1	0,15	0,3
Humectante basado en copolímero de Poliéter polisiloxano		0,5		0,35			
Humectante de tipo surfactante no iónico			0,15				
Antiespumante de silicona modificada	0,05		0,1		0,5	0,35	0,15
Antiespumante de polidimetilsiloxano		0,15		0,1	0,5	0,15	
Conservante basado en mezcla de 1,2-benciisotiazol-3-ona y 1,2-benciisotiazol-3(2H)-ona, 2-metil-2H-isotiazol-3-ona		0,1	0,1	0,05	0,1	0,1	

Las propiedades en cuanto a viscosidad y tensión superficial de cada una de las tintas híbridas retardante de la llama se indican a continuación.

Tabla 2

Propiedades de la tinta	1	2	3	4	5	6	7
Viscosidad (40 °C) a 10 s ⁻¹ (cP)	15,2	11,75	11,5	14,8	10,05	6,75	15,25
Viscosidad (40 °C) a 100 s ⁻¹ (cP)	15,25	12,1	12,20	15,2	9,90	7,01	15,20

Viscosidad (40 °C) a 1000 s ⁻¹ (cP)	15,15	12,05	12,15	15,95	10,01	7,1	15,20
Tensión superficial (mN·m)	22	28	17	16	18	35	20

Las tintas híbridas retardantes de la llama 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 se aplicaron con un equipo de inyección de tinta DoD, imprimiendo cada tinta sobre seis probetas de tejido 100% algodón, seis probetas de tejido 50% algodón y 50% poliéster y seis probetas de tejido de 100% poliéster. En todos los casos la cantidad de tinta depositada en cada probeta fue de 20 g/m². Posteriormente cada probeta impresa se sometió a un tratamiento térmico a 160 °C durante 5 minutos.

Las probetas de tejidos impresos y tratados térmicamente se evaluaron tanto desde el punto de vista de rendimiento colorimétrico como de propiedad retardante de la llama.

El estudio colorimétrico se centró en determinar las coordenadas colorimétricas CieLa*b* utilizando un espectrofotómetro (Minolta o similar), con unas condiciones de iluminación y detección D65 de 10°. Los resultados expresan los valores medios de L, a* y b* para las seis probetas de cada tipo de tejido. En cuanto a la propiedad retardante de la llama, a cada probeta de tejido impreso y tratado térmicamente se le aplicó una llama durante diez segundos, se midió el tiempo de post-llama y se calculó el valor medio de las probetas de cada tipo de tejido, de acuerdo con el procedimiento de medida indicado en la norma UNE-EN ISO 6941:2003.

A continuación, se muestran los valores medios de las coordenadas colorimétricas obtenidos para los tejidos de cada tipo y con cada tinta:

Tabla 3

Composición de tinta aplicada sobre el tejido	Tejido 100% algodón			Tejido 50% algodón 50% poliéster			Tejido 100% poliéster		
	L	a*	b*	L	a*	b*	L	a*	b*
1	57,05	-19,85	-30,20	58,01	-19,5	-30,10	67,50	-18,15	-25,10
2	54,10	42,5	-7,50	59,60	30,50	-7,70	67,25	20,90	-3,25
3	83,50	2,10	75,40	84,35	2,60	74,7	85,10	2,55	79,85
4	9,95	0,45	1,70	15,90	1,42	1,40	19,45	0,10	1,25

5	57,60	58,33	71,96	64,55	48,59	67,10	67,86	35,84	58,14
6	51,90	-55,15	6,55	58,19	-50,83	6,05	65,25	-44,05	5,34
7	57, 84	-20,02	-30,35	63,10	-12,52	-25,15	68,15	-8,92	-14,92

La evaluación de la propagación de la llama se muestra en la siguiente tabla, donde se indica el valor medio de tiempo post-llama obtenido para cada tipo de tejido y con cada tinta. Indicar también que en ningún caso la llama alcanzó el hilo superior (tercer hilo). Como se puede observar en todos los casos se obtuvo un valor medio de tiempo de post-llama igual o inferior a 20 segundos en los tres tipos de tejido (un valor de 0 segundos indica que la llama no se propaga).

Composición de tinta aplicada sobre el tejido	Tabla 4		
	Tejido 100% algodón	Tejido 50% algodón 50% poliéster	Tejido 100% poliéster
	Tiempo post-llama (s) UNE-EN ISO 6941:2003	Tiempo post-llama (s) UNE-EN ISO 6941:2003	Tiempo post-llama (s) UNE-EN ISO 6941:2003
1	0	2	4
2	0	2	4
3	5	6	7
4	12	12	14
5	14	15	17
6	5	7	8
7	16	19	20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tinta híbrida retardante de la llama aplicable mediante tecnología por gota bajo demanda (*DoD-drop-on-demand*) de inyección de tinta del tipo que proporciona simultáneamente efecto cromático y propiedad retardante de la llama sobre textil, y que comprende:
 - a. Al menos un tipo de partícula inorgánica, con una temperatura de fusión comprendida entre 550 ° C y 3500 °C y con un tamaño de partícula (D90) inferior a 500 nm, en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 5% y 15%.
 - b. Al menos un pigmento orgánico en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 4% y 15% y que se selecciona del grupo que comprende cian, azul cobalto, azul turquesa, violeta, magenta, rojo, amarillo, naranja, negro, blanco, verde, gris o mezcla de ellos.
 - c. Al menos una resina dispersable en agua y termocurable a una temperatura inferior a 170 °C en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 5% y 20%.
 - d. Agua en un porcentaje en un peso de la tinta comprendido entre 20% y 35%.
 - e. Un disolvente soluble en agua de la familia de los glicoles en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 20% y 60%.
 - f. Al menos un dispersante para partículas inorgánicas en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,1% y 10%.
 - g. Al menos un dispersante para pigmentos orgánicos en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,16% y 12%.
 - h. Al menos un humectante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.
 - i. Al menos un antiespumante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 1%.
2. La composición de tinta híbrida retardante de la llama según la reivindicación 1 donde el al menos un tipo de partícula inorgánica se selecciona del grupo que comprende ZrSiO_4 , ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2 , frita cerámica con una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 500 °C y 1000 °C, SiO_2 , mullita feldespató sódico, feldespató potásico, feldespató de litio, arcillas caoliníticas, arcillas illíticas, óxido de wolframio, dolomita, caolín, óxido de bario, bentonita, wollastonita, óxido de estaño, nefelina, óxido de bismuto, óxido de boro, colemanita, carbonatos inorgánicos, fosfatos inorgánicos, óxido de manganeso, espodumeno, talco, óxido de magnesio, cristobalita, rutilo, anatasa o mezcla de ellas.

3. La composición de tinta híbrida retardante de la llama según la reivindicación anterior donde el al menos un tipo de partícula inorgánica preferiblemente se selecciona del grupo que comprende ZrSiO_4 , ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2 , frita cerámica con una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 500 °C y 1000 °C, SiO_2 , mullita o mezcla de ellas.
4. La composición de tinta híbrida retardante de la llama según la reivindicación 1 donde el al menos un tipo de partícula inorgánica se caracteriza por tener una temperatura de fusión comprendida, preferentemente, entre 618 °C y 2750° C.
5. La composición de tinta híbrida retardante de la llama según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el pigmento orgánico y el dispersante se utilizan en la forma de concentrados de pigmento orgánico ya dispersado con un porcentaje en peso de dispersante respecto del peso total de pigmento orgánico comprendido entre 4% y 120%.
6. La composición de tinta híbrida retardante de la llama según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los valores de viscosidad a 40 °C en función de la velocidad de cizalladura son:
 - a. Entre 3 cP y 20 cP a 10 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
 - b. Entre 3 cP y 20 cP a 100 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
 - c. Entre 6 cP y 20 cP a 1000 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
7. La composición de tinta híbrida retardante de la llama según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el valor de tensión superficial está comprendido entre 15 mN/m y 35 mN/m.
8. La composición de tinta híbrida retardante de la llama según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el tejido impreso presenta un tiempo de post-llama igual o inferior a 20 segundos cuando la cantidad de tinta depositada sobre dicho tejido es igual o superior a 20 g/m^2 .
9. La composición de tinta híbrida retardante de la llama según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la resina dispersable en agua y termocurable se selecciona del grupo que comprende resina uretánica con grupos poliéter, resina uretánica con grupos poliéster, resina uretánica con grupos policarbonato, resina acrílica o mezcla de ellas.
10. La composición de tinta híbrida retardante de la llama según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el disolvente soluble en agua se selecciona del grupo que comprende monoetilenglicol, monopropilenglicol, etilenglicol propil éter, 1,2,3-propanotriol, 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, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol o mezcla de ellos.

- 5 11. La composición de tinta híbrida retardante de la llama según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 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, surfactantes aniónicos y surfactantes no iónicos o mezcla de ellos.
- 10 12. La composición de tinta híbrida retardante de la llama según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el antiespumante se selecciona del grupo que comprende siliconas modificadas, polidimetilsiloxanos, derivados de aceite mineral, derivados de ácidos grasos o mezcla de ellos.
- 15 13. La composición de tinta híbrida retardante de la llama según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la composición comprende un conservante en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 0,05% y 0,1% y 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 o mezcla de ellos.



- ②① N.º solicitud: 202030407
②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.05.2020
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CN 107163684 A (FOSHAN HUALIDA MATERIAL TECH CO LTD) 15/09/2017, Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-13
A	WO 2006100277 A1 (TEN CATE ADVANCED TEXTILES BV et al.) 28/09/2006, Ejemplo 1.	1-13
A	US 2015252170 A1 (DIWANJI ASHISH P et al.) 10/09/2015, Párrafo [0108] y ejemplo 70a.	1-13
A	EP 2837658 A1 (NITTO DENKO CORP) 18/02/2015, Resumen, párrafo [0092].	1-13
A	US 3976497 A (CLARK HAROLD A) 24/08/1976, resumen, columna 1.	1-13

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
19.10.2020

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09D11/30 (2014.01)**C09D5/18** (2006.01)**C09K21/00** (2006.01)**D06B1/02** (2006.01)

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

C09D, C09K, D06B

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, NPL, XPESP