

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 919 081**

21 Número de solicitud: 202130034

51 Int. Cl.:

C09D 11/30 (2014.01)

C09D 5/14 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

21.01.2021

43 Fecha de publicación de la solicitud:

21.07.2022

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, Mónica

54 Título: **TINTA DIGITAL BACTERICIDA Y ANTIVÍRICA**

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 simultáneamente acción bactericida y antivírica cuando se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1300 °C, y que comprende nanopartículas de plata funcionalizadas con al menos un silano.

ES 2 919 081 A1

DESCRIPCIÓN

TINTA DIGITAL BACTERICIDA Y ANTIVÍRICA

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 acción bactericida y antivírica sobre una baldosa cerámica sin alterar la decoración ni el acabado superficial, cuando se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1300 °C.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

En el estado de la técnica existen ejemplos de composiciones de tinta aplicadas mediante tecnología de inyección de tinta con propiedades bactericidas y antivíricas. Así la solicitud de patente US2018/0037750A1 describe una composición de tinta para
15 aplicación sobre soportes no sometidos a cocción como papel, textil, plástico, films poliméricos, metal y madera. Dicha tinta proporciona efecto anti-bacteriano, antivírico, anti-fúngico y/o biocida y comprende agua, opcionalmente un co-disolvente y una nanopartícula iónica formada por la combinación de un polímero y un metal. El polímero es una resina que selecciona del grupo que consiste en estirenos, acrilatos, estireno
20 butadienos, estireno metacrilatos o combinaciones de los mismos. Por su parte la nanopartícula se selecciona del grupo que consiste en plata, cobalto, níquel, oro, paladio o combinaciones de las mismas. Si bien este tipo de tinta tiene su aplicación sobre textil, no es viable en baldosas cerámicas. La razón se debe a que, al estar las partículas recubiertas por cadenas totalmente orgánicas, es decir, sin la presencia de Si, no ejercen
25 ninguna protección sobre las nanopartículas de plata cuando se encuentran depositadas sobre un esmalte cerámico y se someten a un ciclo de cocción. Durante ese ciclo de cocción, se produce la fusión del esmalte por encima de 900 °C, de manera que se produce la destrucción de las cadenas orgánicas, al tiempo que los componentes de dicho esmalte atacan las nanopartículas de plata produciendo su disolución o integración en el
30 esmalte fundido. Como consecuencia, cuando se finaliza el ciclo de cocción de la baldosa cerámica y el esmalte solidifica, se observa que las nanopartículas de plata están ocluidas dentro de dicho esmalte y no proporcionan efecto bactericida ni antivírico.

También en el estado de la técnica existen tintas bactericidas y antivíricas destinadas a su aplicación sobre baldosas cerámicas que se someten a un ciclo de
35 cocción. Por ejemplo, la patente EP3277634B1 describe un método para producir micropartículas compuestas, con un diámetro comprendido entre 0,1 micrómetros y 0,5

micrómetros, formadas por TiO_2 sobre las que se deposita nanopartículas basadas en Ag y/o Ag_2O . Estas micropartículas compuestas presentan la característica de proporcionar efecto fotocatalítico y bactericida incluso en ausencia de luz visible o con luz led normal (por encima de 400 nm de longitud de onda). En este caso las partículas de TiO_2 tienen un diámetro comprendido entre 0,1 micrómetros y 0,5 micrómetros y se encuentran en la forma alotrópica anatasa. Por su parte las partículas de Ag y/o Ag_2O tienen un diámetro comprendido entre 1 nanómetros y 20 nanómetros y están unidas a la superficie de las micropartículas de TiO_2 en un porcentaje comprendido entre 3% y 12% respecto de la suma de los pesos de las nanopartículas basadas en plata y las micropartículas de TiO_2 .

La citada patente EP3277634B1 también protege un método de producción de artículos tratados con las micropartículas compuestas de TiO_2 y Ag y/o Ag_2O , en particular sobre baldosa cerámica que se somete a un ciclo de cocción a una temperatura comprendida entre 400 °C y 780 °C. Sin embargo, esta patente presenta la limitación de que la temperatura máxima de cocción es de 780 °C debido a que a temperaturas superiores el TiO_2 en forma de anatasa se transforma en rutilo, forma alotrópica que no permite proporcionar el efecto fotocatalítico y bactericida, bien en ausencia de luz visible o bien con luz led normal. Esta limitación en la temperatura impide la deposición de estas micropartículas compuestas sobre la mayoría de las tipologías de baldosas cerámicas destinadas a aplicaciones en pavimento y revestimiento, donde las temperaturas de cocción están comprendidas entre 950 °C y 1300 °C e, incluso, en algunas aplicaciones, a temperaturas superiores. Por otra parte, se ha observado que la deposición de TiO_2 sobre superficies cerámicas en general, y sobre baldosas cerámicas en particular, genera efectos iridiscentes indeseados dado que alteran el efecto estético y/o cromático final que se pretende conseguir en la baldosa cerámica. Por lo tanto, la composición de tinta objeto de la presente invención carece de TiO_2 como componente.

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 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 simultáneamente acción bactericida y antivírica cuando se somete a un ciclo

de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1300 °C, y que comprende:

- 5 a. Nanopartículas de plata funcionalizadas con al menos un silano, donde el porcentaje en peso de las nanopartículas de plata está comprendido entre 0,4% y 2,5% del peso total de la tinta, y tienen un tamaño de partícula (D90) de 300 nanómetros.
- b. Dicho al menos un silano funcionalizando las nanopartículas de plata en un porcentaje en peso comprendido entre 5% y 20% del peso de las nanopartículas de plata en la tinta.
- 10 c. Al menos un dispersante en un porcentaje en peso comprendido entre 1,5% y 5% del peso total de la tinta.
- d. Al menos un disolvente hasta completar el peso total de la tinta.

Dicha composición de tinta según la invención se encuentra libre de TiO₂.

El término “nanopartícula de plata funcionalizada”, tal y como se utiliza en la
15 presente invención, se refiere a una partícula de plata de tamaño nanométrico, caracterizada por estar recubierta en su superficie de una o varias moléculas. Como resultado de la investigación se ha descubierto que cuando las nanopartículas de plata están funcionalizadas con ciertas moléculas de silanos presentan una serie de propiedades novedosas. En primer lugar, son capaces de soportar el ataque del esmalte
20 cuando se funde durante el proceso de cocción. De esta manera la nanopartícula de plata permanece estable, es decir, sin disolverse en la estructura vítrea del esmalte fundido. Una segunda propiedad novedosa es que, gracias a las cadenas de silano, las nanopartículas de plata ejercen una acción sinérgica con los dispersantes, proporcionando una mayor estabilidad de las nanopartículas en los disolventes de la tinta,
25 lo que evita su sedimentación. Una tercera ventaja es que una vez depositadas las nanopartículas de plata funcionalizadas según la presente invención, no alteran ni la decoración ni el efecto final que se pretende conseguir en la baldosa cerámica una vez cocida. Una cuarta característica que aporta la funcionalización de nanopartículas de plata según la presente invención es que, en función de la mezcla de los silanos y su
30 concentración, se consigue que dichas nanopartículas sean más estables en disolventes polares o apolares. Esto supone una gran ventaja puesto que permite desarrollar composiciones de tinta con propiedades de polaridad adaptadas en función de las características requeridas en cada una de las aplicaciones.

35 Concretamente la presente invención contempla que la molécula de silano se selecciona del grupo que comprende tetraetoxisilano (TEOS), 3-aminopropiltriethoxisilano,

3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano o mezcla de ellos. La concentración de estas moléculas de silano también es determinante para el correcto funcionamiento de la tinta. Se ha observado que cuando el contenido de silano respecto del peso de la nanopartícula de plata es inferior a 5%, las nanopartículas de plata sufren el ataque del esmalte durante la cocción, perdiendo su acción bactericida y antivírica. A su vez, cuando el contenido de silano respecto del peso de la nanopartícula de plata es superior a 20%, las nanopartículas de plata son inestables y sedimentan, debido a que impiden estéricamente el anclaje de los dispersantes.

10 Según la presente invención, las nanopartículas de plata se han sintetizado previamente mediante síntesis física o síntesis química. En una realización particular de la presente invención, las nanopartículas de plata se obtienen por síntesis química que utiliza una sal orgánica o inorgánica de plata como precursor de plata. Ejemplos de sales de plata, a modo enunciativo, pero no limitativo, son acetato de plata, nitrato de plata, 15 carbonato de plata, fosfato de plata, triflato de plata, cloruro de plata, perclorato de plata y decanato de plata. En el estado de la técnica se describe numerosos métodos de síntesis de nanopartículas de plata donde se parte de una sal orgánica o inorgánica de plata. Uno de los procedimientos más extendidos consiste en someter la sal de plata a reducción con un reductor, como por ejemplo hidracina, ácido ascórbico, ácido oxálico, 20 ácido L-ascórbico, NaBH_4 o NH_3 . De esta manera la plata, que se encuentra en estado de oxidación +1, se reduce a estado de oxidación cero, es decir, a plata metálica. Un ejemplo de este procedimiento se encuentra en J. Liu et al., *Silver nanoparticles prepared by chemical reduction-protection method, and their application in electrically conductive silver nanopaste* (Journal of alloys and compounds, Vol. 494, 2010).

25 Asimismo, según la presente invención, las nanopartículas de plata sintetizadas se someten a un proceso de funcionalización consistente en anclar las cadenas de al menos un silano en la superficie de las nanopartículas. En el estado de la técnica se describen métodos de funcionalización de partículas con silanos que se basan en mezclar las partículas o nanopartículas con los silanos mediante un control de los parámetros del 30 proceso, como por ejemplo el pH, entre otros. Ejemplos se encuentran en F. Avilés et al. *Influence of silane concentration on the silanization of multiwall carbon nanotubes* (Carbon 57, 2013, 520-529), y en M^a. A. Rodríguez et al. *Reacción del aminopropiltriethoxisilano con partículas de pizarra* (Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 40, 2001, 101-107).

35 Como se ha indicado anteriormente, el contenido de dispersante en la tinta, según la presente invención, está comprendido entre 1,5% y 5% del peso total de la tinta. Dado

que es posible modular la estabilidad en disolventes polares o apolares de las nanopartículas de plata en función del tipo y concentración de las moléculas de silano empleadas en la funcionalización, la selección del dispersante o mezcla de dispersantes se realizará en función de la polaridad final deseada para la tinta. No obstante, en algunos
5 casos los dispersantes son efectivos con independencia de la polaridad de los disolventes. En este sentido, según la presente invención, el dispersante se selecciona del grupo que comprende derivados de ácidos carboxílicos, copolímeros acrílicos, ésteres grasos poliméricos, ésteres poliméricos, poliésteres ácidos, sales de poliamidas, sales de alquilamonio, ácidos policarboxílicos, ésteres de ácido policarboxílico, poliamidas,
10 poliuretanos modificados, ésteres fosfóricos, sal de poliacrilato, alcóxidos, derivados de ácido graso modificado no iónico, sal de ácido carboxílico, poliéter fosfórico y sal de ácido policarboxílico

En la formulación de tintas para tecnología de inyección de tinta DoD se toma como referencia una serie de propiedades que determinan su correcto comportamiento.
15 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 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
20 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. En este sentido la tinta objeto de la presente invención se
25 caracteriza por tener los siguientes valores de viscosidad a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ en función de la velocidad de cizalladura:

- Entre 3 cP y 35 cP a 10 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
- Entre 6 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.

30

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 de la tinta en el campo de la inyección de tinta DoD es la tensión
35 superficial, puesto que asegura que la gota salga correctamente del cabezal de impresión y se deposite sobre la baldosa cerámica sin expandirse, lo que provocaría una pérdida de

definición del motivo impreso. En este sentido la tinta objeto de invención se caracteriza por tener un valor de tensión superficial comprendido entre 15 mN/m y 35 mN/m.

Otro aspecto de la presente invención es que la composición de tinta comprende al menos un disolvente. En función de la funcionalización de las nanopartículas de plata según la presente invención, los disolventes de la tinta son de carácter polar o polar. En este sentido, ejemplos de disolventes polares, según la invención, a título enunciativo pero no limitativo, son agua, 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, 1,5-pentanodiol. Por su parte, ejemplos de disolventes apolares según la invención, a título enunciativo, pero no limitativo, son, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, destilados de petróleo y ésteres alifáticos.

La presente invención contempla también la posibilidad de que la tinta bactericida y antivírica contenga en su composición al menos un humectante en un porcentaje en peso comprendido entre 0,05% y 2% del peso de la tinta, y 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 no iónicos, polidimetilsiloxano modificado con poliéter, derivados fluorados, alcoholes alcoxilados, copolímeros de óxido de etileno y polietileno y polidimetilsiloxanos modificados con poliéster o mezcla de ellos .

Un método de medida de la actividad bactericida es la norma ISO 22196:2011. Esta norma describe un método para evaluar la actividad antibacteriana de superficies no porosas, como es el caso de baldosas cerámicas cocidas o vidrios. Para ello la norma establece que la actividad antibacteriana se debe evaluar con dos tipos de bacterias por separado, la Staphylococcus aureus y Escherichia coli. Para cada tipo de bacteria se requiere aplicar un número conocido de bacterias sobre al menos tres piezas de la superficie con el componente antibacteriano a evaluar, así como sobre al menos seis piezas de una superficie de control sin el componente antibacteriano, para poder de esta manera cuantificar la reducción de la carga bacteriana bajo el efecto del componente antibacteriano existente en la superficie. Al cabo de 24 horas de dejar las bacterias depositadas tanto en la superficie de control como en la antibacteriana, bajo unas condiciones específicas de temperatura y humedad, se realiza un recuento de las bacterias presentes en los dos tipos de superficies. A partir de dicho recuento se calcula la actividad bactericida expresada como el porcentaje de eliminación de bacterias en la

superficie con el componente antibacteriano respecto de la superficie de control. De acuerdo con esta norma, la tinta bactericida y antivírica objeto de invención se caracteriza por presentar una actividad bactericida sobre la baldosa cerámica una vez cocida, igual o superior a 99% tanto de la bacteria *Staphylococcus aureus* como de *Escherichia coli*,
5 cuando la cantidad de tinta depositada sobre la baldosa cerámica es igual o superior a 20 g/m².

Por otra parte, la actividad antivírica se evalúa según la norma ISO 21702:2019. Esta norma describe un método para evaluar la actividad antivírica de superficies no porosas, como es el caso de baldosas cerámicas cocidas. Para ello la norma establece
10 que la actividad antivírica se debe evaluar con al menos dos tipos de virus por separado, el virus Influenza A (H3N2) y el virus Calicivirus felino. Para cada tipo de virus se requiere aplicar un número conocido de virus sobre al menos nueve piezas de la superficie con el componente antivírico a evaluar, así como sobre al menos seis piezas de una superficie de control sin el componente antivírico, para poder de esta manera cuantificar la reducción
15 de la carga vírica bajo el efecto del componente antivírico existente en la superficie. Al cabo de 24 horas de dejar los virus depositados tanto en la superficie de control como en la antivírica, bajo unas condiciones específicas de temperatura y humedad, se realiza un recuento de los virus presentes en los dos tipos de superficies. A partir de dicho recuento se calcula la actividad antiviral expresada como el porcentaje de eliminación de virus en
20 la superficie antivírica respecto de la superficie de control. De acuerdo con esta norma, la tinta bactericida y antivírica objeto de invención se caracteriza por presentar una actividad antivírica sobre la baldosa cerámica una vez cocida, igual o superior a 99% tanto del virus Influenza A (H3N2) como de Calicivirus felino, cuando la cantidad de tinta depositada sobre la baldosa cerámica es igual o superior a 20 g/m².

25 De acuerdo con ello, un segundo objeto de la presente invención es una baldosa cerámica impresa con la tinta bactericida y antivírica según la presente invención y cocida, conforme a la reivindicación 8.

FORMAS PREFERENTES DE REALIZACIÓN

30 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 cuatro tipos de nanopartículas de plata funcionalizadas con silanos según la presente invención, con referencia AG1, AG2, AG3 y AG4. Las nanopartículas
35 AG1 y AG2 están funcionalizadas para estabilizarse en medios polares y las nanopartículas AG3 y AG4 para medios apolares. En la siguiente tabla se resume la

relación de silanos expresada como porcentaje en peso de silano respecto del peso de las nanopartículas de plata.

Tabla 1

	AG1	AG2	AG3	AG4
Tetraetoxisilano	5%	1,5%		
3-aminopropiltriethoxisilano		2,5%		
3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano		5%	3%	
3-mercaptopropiltrimetoxisilano			12%	10%
3-mercaptopropiltriethoxisilano			5%	10%

- 5 Se prepararon las siguientes composiciones de tinta bactericida y antivírica según la presente invención empleando las nanopartículas de plata funcionalizadas previamente. Las composiciones de tinta 1 y 2 están especialmente formuladas para medios polares y las composiciones 3 y 4 para medios apolares.

Tabla 2

	Componente	1	2	3	4
AG1	Nanopartículas de Ag funcionalizadas	0,4			
AG2	Nanopartículas de Ag funcionalizadas		2,5		
AG3	Nanopartículas de Ag funcionalizadas			0,9	
AG4	Nanopartículas de Ag funcionalizadas				1,5
Agua	Disolvente polar	29,4	43,3		
1,2,3-propanotriol	Disolvente polar	54,0	39,8		
Trietilenglicol	Disolvente polar	14,7			
Trietilenglicol metil éter	Disolvente polar		3,7		
Polietilenglicol	Disolvente polar		3,7		
Destilado de petróleo C16-C18	Disolvente apolar			58,0	56,1
Destilado nafténico	Disolvente apolar			38,55	37,4
Sal de poliacrilato	Dispersante	0,25	2,5		1

Derivado de ácido graso modificado no iónico	Dispersante		2,5	2,5	2,25
Poliéter fosfórico	Dispersante	1,25			
Mezcla de éteres con glicol de polietileno-polipropileno con éter monobencílico y alcoholes C8-C10	Humectante		1	0,05	
Copolimero de Poliéter polisiloxano	Humectante		1		
Surfactante no iónico	Humectante				1,75

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

Tabla 3

Propiedades de la tinta	1	2	3	4
Viscosidad (40 °C) a 10 s ⁻¹ (cP)	3	9,5	4,5	7,25
Viscosidad (40 °C) a 100 s ⁻¹ (cP)	4,25	10,12	4,75	6,84
Viscosidad (40 °C) a 1000 s ⁻¹ (cP)	7,25	16,5	9,25	14,25
Tensión superficial (mN·m)	16	30	18	24

5

Ejemplo 1. Aplicación de la tinta bactericida y antivírica 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 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 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 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 bactericida y antivírica 1 según la presente invención. La tinta 1 se depositó sobre toda la baldosa cerámica con un gramaje de 60 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 bactericida y antivírica 1 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 bactericida, según la norma ISO 22196:2011, y la propiedad antivírica, según la norma ISO 21702:2019. En la siguiente tabla se muestra los resultados obtenidos. Como se puede observar la aplicación de la tinta 1 proporciona a la superficie de la baldosa cerámica CT2 una actividad bactericida y antivírica igual o superior a 99%.

Tabla 5

	CT1	CT2
Actividad bactericida (norma ISO 22196:2011)	5%	99,20%
Actividad antivírica (norma ISO 21702:2019)	3%	99,10%

Ejemplo 2. Aplicación de la tinta bactericida y antivírica 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 bactericida y antivírica 3 según la presente invención. La tinta 3 se depositó sobre toda la baldosa cerámica con un gramaje de 40 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 bactericida y antivírica 3 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

25

Asimismo, sobre ambas baldosas cerámicas CT3 y CT4 se evaluó la propiedad bactericida, según la norma ISO 22196:2011, y la propiedad antivírica, según la norma ISO 21702:2019. En la siguiente tabla se muestra los resultados obtenidos. Como se

puede observar la aplicación de la tinta 3 proporciona a la superficie de la baldosa cerámica CT4 una actividad bactericida y antivírica igual o superior a 99%.

Tabla 7

	CT3	CT4
Actividad bactericida (norma ISO 22196:2011)	9%	99,50%
Actividad antivírica (norma ISO 21702:2019)	7%	99,45

5 **Ejemplo 3.** Aplicación de la tinta bactericida y antivírica sobre baldosa cerámica de porcelánico con efecto brillo transparente.

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

10 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 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.

15 Sobre la baldosa cerámica T6 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 bactericida y antivírica 4
20 según la presente invención. La tinta 4 se depositó sobre toda la baldosa cerámica con un gramaje de 30 g/m².

Finalmente, ambas baldosas cerámicas CT5 y CT6 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.

25 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 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 bactericida y antivírica
30 4 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 bactericida, según la norma ISO 22196:2011, y la propiedad antivírica, según la norma ISO 21702:2019. En la siguiente tabla se muestra los resultados obtenidos. Como se puede observar la aplicación de la tinta 4 proporciona a la superficie de la baldosa cerámica CT6 una actividad bactericida y antivírica igual o superior a 99%.

Tabla 9

	CT5	CT6
Actividad bactericida (norma ISO 22196:2011)	7%	99,75%
Actividad antivírica (norma ISO 21702:2019)	5%	99,70%

Ejemplo 4. Aplicación de la tinta bactericida y antivírica 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 bactericida y antivírica 2

según la presente invención. La tinta 2 se depositó sobre toda la baldosa cerámica con un gramaje de 20 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 1220 °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 bactericida y antivírica 2 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

Asimismo, sobre ambas baldosas cerámicas CT7 y CT8 se evaluó la propiedad bactericida, según la norma ISO 22196:2011, y la propiedad antivírica, según la norma ISO 21702:2019. En la siguiente tabla se muestra los resultados obtenidos. Como se puede observar la aplicación de la tinta 2 proporciona a la superficie de la baldosa cerámica CT8 una actividad bactericida y antivírica igual o superior a 99%.

Tabla 11

	CT7	CT8
Actividad bactericida (norma ISO 22196:2011)	12%	99,99%
Actividad antivírica (norma ISO 21702:2019)	10%	99,95%

Ejemplo 5. Aplicación de la tinta bactericida y antivírica sobre baldosa cerámica de monococción porosa con efecto cerámico lustre.

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

Sobre la baldosa cerámica CT9 se imprimió mediante un equipo de inyección de tinta DoD una tinta de efecto cerámico lustre formulada en un medio polar, que permite desarrollar el efecto lustre una vez cocida. El gramaje de aplicación de la tinta de efecto cerámico lustre fue de 100 g/m².

5 Sobre la baldosa cerámica CT10 se imprimió mediante un equipo de inyección de tinta DoD la misma tinta de efecto cerámico lustre en un medio polar, que permite desarrollar el efecto lustre una vez cocida. El gramaje de aplicación de la tinta de efecto cerámico lustre fue también de 100 g/m². Seguidamente sobre dicha baldosa cerámica con la tinta de efecto cerámico lustre depositada, se imprimió también mediante el mismo
10 equipo de inyección de tinta DoD la tinta bactericida y antivírica 2 según la presente invención. La tinta 2 se depositó sobre toda la baldosa cerámica con un gramaje de 20 g/m².

Finalmente, ambas baldosas cerámicas CT9 y CT10 se cocieron en un ciclo de cocción del tipo monococción porosa, habitualmente empleado en el sector de baldosas
15 cerámicas, con una temperatura máxima de 1120 °C.

Dado que el efecto cerámico lustre se caracteriza por una superficie de alto brillo, una vez cocidas las baldosas cerámicas CT9 y CT10, se evaluaron desde el punto de vista del rendimiento de brillo a 60°. En la siguiente tabla se muestra la medida del brillo en ambas baldosas cerámicas en unidades GU. Como se puede observar la aplicación
20 de la tinta bactericida y antivírica 2 según la presente invención, no altera el efecto cerámico lustre final de la baldosa cerámica, puesto que el brillo final no varía.

Tabla 12

	CT9	CT10
Brillo (60°)	149	149

Asimismo, sobre ambas baldosas cerámicas CT9 y CT10 se evaluó la propiedad bactericida, según la norma ISO 22196:2011, y la propiedad antivírica, según la norma
25 ISO 21702:2019. En la siguiente tabla se muestra los resultados obtenidos. Como se puede observar la aplicación de la tinta 2 proporciona a la superficie de la baldosa cerámica CT10 una actividad bactericida y antivírica igual o superior a 99%.

Tabla 13

	CT9	CT10
Actividad bactericida (norma ISO 22196:2011)	11%	99,97%
Actividad antivírica (norma ISO 21702:2019)	8%	99,90%

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tinta aplicable mediante tecnología por gota bajo demanda (*DoD-drop-on-demand*) de inyección de tinta del tipo que proporciona simultáneamente acción bactericida y antivírica cuando se somete a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1300 °C, y que comprende:
- 5
- a. Nanopartículas de plata funcionalizadas con al menos un silano, donde el porcentaje en peso de las nanopartículas de plata está comprendido entre 0,4% y 2,5% del peso total de la tinta, y tienen un tamaño de partícula (D90) de 300 nanómetros,
- 10
- b. Dicho al menos un silano funcionalizando las nanopartículas de plata en un porcentaje en peso comprendido entre 5% y 20% del peso de las nanopartículas de plata en la tinta,
- c. Al menos un dispersante en un porcentaje en peso comprendido entre 1,5% y 5% del peso total de la tinta, y
- 15
- d. Al menos un disolvente hasta completar el peso total de la tinta.
2. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde el silano se selecciona del grupo que comprende tetraetoxisilano (TEOS), 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano o mezcla de ellos.
- 20
3. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde las nanopartículas de plata se sintetizan vía química mediante una sal orgánica o inorgánica de plata.
4. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los valores de viscosidad a 40 °C en función de la velocidad de cizalladura son:
- 25
- a. Entre 3 cP y 35 cP a 10 s⁻¹ de velocidad de cizalladura.
- b. Entre 6 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.
5. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el valor de tensión superficial está comprendido entre 15 mN/m y 35 mN/m.
- 30
6. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde el dispersante se selecciona del grupo que comprende derivados de ácidos carboxílicos, copolímeros acrílicos, ésteres grasos poliméricos, ésteres poliméricos, poliésteres ácidos, sales de poliamidas, sales de alquilamonio, ácidos policarboxílicos, ésteres de ácido policarboxílico, poliamidas, poliuretanos modificados, ésteres fosfóricos, sal de
- 35

poliacrilato, alcóxidos, derivados de ácido graso modificado no iónico, sal de ácido carboxílico, poliéter fosfórico y sal de ácido policarboxílico.

- 5
7. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde adicionalmente la tinta comprende al menos un humectante en un porcentaje en peso comprendido entre 0,05% y 2% del peso de la tinta y 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 no iónicos, polidimetilsiloxano modificado con poliéter, derivados fluorados, alcoholes alcoxilados, copolímeros de óxido de etileno y polietileno y polidimetilsiloxanos
- 10
- modificados con poliéster o mezcla de ellos.
8. Baldosa cerámica impresa con una composición de tinta bactericida y antivírica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores y cocida, caracterizada porque presenta una actividad bactericida y antivírica igual o superior a 99%, cuando la cantidad de dicha tinta bactericida y antivírica depositada sobre dicha baldosa cerámica es igual
- 15
- o superior a 20 g/m².



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 202130034

②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.01.2021

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C09D11/30** (2014.01)
C09D5/14 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2016108271 A1 (WU YILIANG et al.) 21/04/2016, párrafos [0003]-[0005], [0009]-[0027].	1-8
A	CN 104312276 A (HEFEI HONGTU COLOR PRINTING CO LTD) 28/01/2015, resumen.	1-8
A	KR 20080006684 A (SI N G CO LTD) 17/01/2008, resumen.	1-8
A	KR 20100130307 A (SAMHWA PAINTS IND CO LTD) 13/12/2010, resumen.	1-8
A	KR 20060111825 A (NANOSOLUTION CO LTD) 30/10/2006, resumen.	1-8

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
08.10.2021

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

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

C09D

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