

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 891**

21 Número de solicitud: 201731178

51 Int. Cl.:

C09D 11/30 (2014.01)

C04B 41/80 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

04.10.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.04.2019

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

21.10.2019

Fecha de concesión:

15.11.2019

45 Fecha de publicación de la concesión:

22.11.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RUIZ VEGA, Óscar;
FORÉS FERNANDES, Alejandro y
SANMIGUEL ROCHE, Francisco

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

54 Título: **COMPOSICIÓN DE TINTA EN BASE AGUA**

57 Resumen:

Composición de tinta en base agua para tecnología de impresión por gota bajo demanda (Drop-on-demand – DoD) destinada al 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.

ES 2 707 891 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

COMPOSICIÓN DE TINTA EN BASE AGUA

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 efectos cromáticos o cerámicos en soportes cerámicos una vez sometidas a un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 850 °C y 1280 °C.

10 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
 15 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
 20 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
 25 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.

30 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 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.

El término “soporte cerámico” tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a toda
5 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,
10 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
15 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,
20 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
25 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 caracteriza porque, una vez depositada
sobre el soporte cerámico proporciona efectos cromáticos o cerámicos después de un ciclo
30 de cocción a temperaturas comprendidas entre 850 °C y 1280 °C.

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

CO₂ 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

5 DoD que comprende:

- a. Agua con una conductividad (k) inferior a 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 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
10 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%.
- 15 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
20 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
25 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
30 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 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.

5

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
 10 completamente solubles en agua en cualquier proporción. Estos disolventes se seleccionan del grupo que comprende monoetilenglicol, monopropilenglicol, etilenglicol propil éter, 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 de peso molecular igual o
 15 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.

20

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

- a. Agua con una conductividad inferior a $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ 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%
 25 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
 30 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 $40 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ y $80 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ medido a 300 °C. 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, óxido de estaño, nefelina, óxido de bismuto, óxido de boro, colemanita, carbonato de calcio, fosfato de aluminio, óxido 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 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y en un porcentaje en peso de la tinta comprendido entre 10% y 45%.
- 5 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
10 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
15 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
20 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
25 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
30 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 °C 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 termogravimetría 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 (m_0) de la muestra a medir. El equipo pesa automáticamente la masa m_0 . Seguidamente se calienta el equipo a 50 °C sin la presencia del recipiente con la muestra. Una vez ha llegado a 50 °C, 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 (m_1). Finalmente se calcula la velocidad de evaporación según la ecuación:

$$\text{Velocidad de evaporación} = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100 (\%)$$

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 °C) a 10 s ⁻¹ (cP)	22,0	13,0	19,1	22,1	12,0	12,3
Viscosidad (40 °C) a 100 s ⁻¹ (cP)	20,4	11,5	17,4	21,3	11,3	10,2
Viscosidad (40 °C) 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 (50°C, 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 °C ⁻¹ a 300 °C)	Partícula sólida	27			

Frita cerámica brillante($CDT=62 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ a 300 °C)	Partícula sólida			23	
Cuarzo	Partícula sólida	3,5	8,20		4,49
Al ₂ O ₃	Partícula sólida	0,5	1,75		6,28
Feldespató potásico	Partícula sólida	1			
Feldespató 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		
Copolímero 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 °C) a 10 s ⁻¹ (cP)	18,3	14,3	20,5	17,3
Viscosidad (40 °C) a 100 s ⁻¹ (cP)	16,8	12,8	19,2	15,1
Viscosidad (40 °C) 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 (50°C, 240 minutos) (%)	29,55	35,68	28,15	30,25

5 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 °C, obteniéndose un esmalte con efecto mate generado por la tinta base agua 7.

10 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 °C, 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.

15

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 °C, obteniéndose una baldosa cerámica de porcelánico con un esmalte con efecto brillante generado por la tinta base agua 9.

20

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 °C, obteniéndose un esmalte con efecto mate generado por la tinta base agua 10.

25

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 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 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%.

caracterizada porque 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.
2. La composición de tinta base agua según la reivindicación 1 donde los valores de viscosidad a 40 °C 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.
- 5 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 $40 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ y $80 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ a 300 °C,
8. La composición de tinta base agua según la reivindicación 1 donde la partícula sólida es una materia prima cerámica.
- 10 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 caolínica , arcilla illítica, bentonitas.
- 15 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.
- 20 11. 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.
12. 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.
- 25 13. 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.

30