

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

(19) Organización Mundial de la  
Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
29 de agosto de 2013 (29.08.2013) WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
WO 2013/124506 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:  
C09D 11/02 (2006.01) B41M 1/34 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2013/070086
- (22) Fecha de presentación internacional:  
12 de febrero de 2013 (12.02.2013)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:  
P201230278  
23 de febrero de 2012 (23.02.2012) ES
- (71) Solicitante: TORRECID, S.A. [ES/ES]; Ctra. Castellón s/n., E-12110 Alcora (Castellón) (ES).
- (72) Inventores: CONCEPCION HEYDORN, Carlos; Ctra. Castellón s/n., E-12110 Alcora (Castellón) (ES). SANMIGUEL ROCHE, Francisco; Ctra. Castellón s/n., E-12110 Alcora (Castellón) (ES). RUIZ VEGA, Óscar; Ctra. Castellón s/n., E-12110 Alcora (Castellón) (ES). CORTS RIPOLL, Juan Vicente; Ctra. Castellón s/n., E-12110 Alcora (Castellón) (ES).
- (74) Mandatario: ARIZTI ACHA, Mónica; Garrigues IP, S.L.P., Hermosilla, 3, E-28001 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publicada:  
— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: INK COMPOSITION FOR DECORATING NON-POROUS SUBSTRATES

(54) Título : COMPOSICIÓN DE TINTA PARA DECORACIÓN DE SUBSTRATOS NO POROSOS

(57) Abstract: Ink composition for decorating non-porous substrates for printing on non-porous surfaces subject to thermal treatment after printing, and which comprises at least one organic solvent as a vehicle that is liquid at ambient temperature and is composed of linear or non-linear n-alkane hydrocarbons, at least one binder composition with submicrometric particles of a glass frit, and at least one ceramic pigment corresponding to the colour of the ink and to the acid effect of the ink.

(57) Resumen: Composición de tinta para decoración de substratos no porosos para la impresión sobre superficies no porosas que son sometidas a un tratamiento térmico tras la impresión, y que comprende al menos un solvente orgánico como un vehículo que es líquido a temperatura ambiente y que se compone de hidrocarburos n-alcános, lineales o no, al menos una composición ligante con partículas submicrométricas de una frita de vidrio, y al menos un pigmento cerámico correspondiente al color de la tinta y al efecto ácido de la tinta.



WO 2013/124506 A1

## COMPOSICION DE TINTA PARA DECORACIÓN DE SUBSTRATOS NO POROSOS

### DESCRIPCIÓN

#### Objeto de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de tinta para decoración de sustratos no porosos en los que, posteriormente a la impresión, las superficies de dichos sustratos son sometidas a un tratamiento térmico.

Los sustratos no porosos se caracterizan por ser estables al tratamiento térmico y, entre ellos, se incluyen los materiales como el vidrio, materiales cerámicos (azulejos, baldosas, etc.), placas vitrocerámicas, aluminios, aceros y chapas de metal en  
10 general.

La presente invención pertenece al sector de tintas para impresión sobre sustratos no porosos.

#### 15 Descripción del estado de la técnica

En la actualidad, existen varios procesos de impresión y diferentes tintas para decorar superficies no porosas en general. La presente invención se refiere a un proceso de impresión de superficies no porosas que utiliza tintas inorgánicas, las cuales emplean pigmentos cerámicos (óxidos y estructuras cristalinas a base de minerales) y  
20 partículas de de vidrio molidas, denominadas fritas.

En cuanto a los procesos que utilizan tintas inorgánicas para la decoración de superficies no porosas, éstas, una vez impresas, se calientan hasta la fusión de las fritas de la tinta, con el fin de que los pigmentos que contienen dichas tintas se combinen con la superficie del sustrato no poroso y, de ese modo, conferir, al motivo  
25 impreso, la necesaria y deseada permanencia e inalterabilidad frente a los agentes y ataques habituales.

Cabe señalar que, la denominación de las tintas como inorgánicas, no excluye que en su composición se incluyan compuestos orgánicos, generalmente utilizados como disolventes o vehículos para la aplicación de la tinta y que, en general, se volatilizan  
30 durante la cocción del sustrato no poroso.

En el estado de la técnica anterior a la presente invención, se divulgan tintas para decoración de superficies no porosas en las que su composición está formada, típicamente, por disolventes orgánicos, pigmentos cerámicos y una frita de vidrio.

Así, la patente estadounidense US-5407474 divulga una tinta para superficies  
35 cerámicas que incluye un disolvente orgánico, pigmentos cerámicos y una frita de

vidrio. Como disolvente, el documento US-5407474, divulga, o bien agua desionizada o bien compuestos orgánicos que incorporan grupos funcionales, tales como alcohol o acetona.

Por su parte, la patente japonesa JP-2002-97069 divulga una tinta para superficies  
5 cerámicas que incluye un disolvente orgánico, pigmentos cerámicos y una frita de vidrio. Como disolvente, el documento JP-2002-97069, divulga compuestos orgánicos que incorporan grupos funcionales, tales como glicol, éter y otros.

También, la patente japonesa JP-64-56776 divulga una tinta para superficies  
10 cerámicas que incluye un disolvente orgánico, pigmentos cerámicos y una frita de vidrio. Como disolvente, el documento JP-64-56776, divulga compuestos orgánicos basados en alcoholes, éteres, ésteres, acetona y compuestos aromáticos, en los que están presentes grupos funcionales.

Asimismo, la solicitud internacional WO2005018941 divulga una tinta para superficies  
15 cerámicas que incluye un disolvente orgánico, pigmentos cerámicos y una frita de vidrio. Como disolvente, el documento WO2005018941, divulga compuestos orgánicos que incorporan grupos funcionales, tales como glicol o éster.

Todas estas tintas presentan tamaños de partícula, tanto de los pigmentos cerámicos como de la frita de vidrio, lo suficientemente pequeños para que no se produzca el bloqueo de los cabezales de impresión de las impresoras de inyección de tinta.  
20 Asimismo, todas estas tintas presentan viscosidades adecuadas para su aplicación mediante impresoras de inyección de tinta.

Sin embargo, estas tintas presentan el inconveniente de que la velocidad de sedimentación que resulta de su composición es muy elevada, lo que impide su permanencia dentro de la máquina de impresión con la impresión detenida durante  
25 períodos de tiempo relativamente cortos, ya que se obturan los cabezales debido a la sedimentación que presentan dichas tintas.

Otro problema adicional, es el rápido secado de la tinta debido a que la velocidad de secado de las tintas con composiciones conocidas es, asimismo, muy elevada. El secado de la tinta en la ranura de los cabezales de impresión en tiempos cortos,  
30 genera una capa que tiende a obturar los orificios de impresión alojados en dichas ranuras, provocando defectos en la impresión.

El objetivo de la presente invención es proporcionar una tinta cuyas velocidades de sedimentación y secado permitan su permanencia en la máquina de impresión con la función impresión detenida durante períodos de tiempo relativamente grandes y sin  
35 que se obturen los cabezales y, asimismo, impedir que se genere una capa que tienda

a obturar los orificios de impresión alojados en las ranuras de los cabezales de impresión, provocando defectos en la impresión de la superficie se los sustratos no porosos a decorar.

## 5 Descripción de la invención

La presente invención se refiere a una composición de tinta para superficies no porosas que incluye un disolvente orgánico, pigmentos cerámicos y una frita de vidrio. Como disolvente, se utiliza un solvente orgánico como un vehículo que es líquido a temperatura ambiente y que se compone de hidrocarburos n-alcános, lineales o no y  
10 que permite superar los inconvenientes descritos en el estado de la técnica.

Preferentemente, el solvente orgánico está compuesto por una mezcla de los hidrocarburos n-alcáno C14 y n-alcáno C15-C20; ó bien por una mezcla de los hidrocarburos n-alcáno C14 y n-alcáno C18; ó bien por una mezcla de los hidrocarburos n-alcáno C14 y n-alcáno C18 y aceite nafténico; ó bien por una mezcla  
15 de los hidrocarburos n-alcáno C14 y n-alcáno C15-C20 y aceite nafténico; ó bien por una mezcla de los hidrocarburos n-alcáno C14, n-alcáno C18 y el hidrocarburo lineal n-alcáno C9-C11; ó bien por una mezcla de los hidrocarburos n-alcáno C14 y el hidrocarburo lineal n-alcáno C9-C11; ó bien por una mezcla de los hidrocarburos n-alcáno C14 y n-alcáno C18 y el hidrocarburo lineal n-alcáno C9-C11 y aceite nafténico.

20 La tinta según la invención se caracteriza porque tiene una velocidad de sedimentación inferior al 0,1% y, asimismo, presenta una velocidad de secado inferior al 2% para 10 minutos e inferior al 9% para 1 hora.

La velocidad de sedimentación se determina con un analizador óptico de estabilidad e inestabilidad de dispersiones líquidas (Turbiscan ó similar), y expresa los resultados  
25 como % en peso de tinta sedimentada en una hora. La medida se toma a los 3 días y el valor se divide por las 72 h que tienen esos 3 días. En una tinta según la presente invención, la velocidad de sedimentación es inferior al 0,1% y, preferentemente estará comprendida entre 0,013 y 0,06 %.

Por otra parte, para determinar la velocidad de secado, mediante una termobalanza  
30 electrónica se pesa una determinada cantidad de tinta colocada en un vaso de precipitados y se mantiene a 30 °C. Se realizan pesadas a los 10 y 60 minutos con el fin de determinar la cantidad de disolvente que se ha evaporado en esos períodos de tiempo. El resultado se expresa como % en peso de disolvente evaporado a los 10 minutos y a los 60 minutos. En una tinta según la presente invención, la velocidad de  
35 secado es inferior al 2% para 10 minutos e inferior al 10% para 1 hora y,

preferentemente, del 8% para 1 hora y comprendida entre el 0,5% y el 1,5% para 10 minutos.

El porcentaje en peso del solvente orgánico basado en hidrocarburos n-alcanos, lineales o no, está comprendido entre el 35% y el 55% del peso total

- 5 La tinta así caracterizada, permite un ahorro de costes importante, en primer lugar, al mejorar la calidad de impresión, manteniendo dicha calidad de modo uniforme en el tiempo, y, en segundo lugar, al evitar que parte de la tinta se inutilice para su uso como consecuencia de su rápida sedimentación y/o secado.

Una ventaja adicional, conseguidas las velocidades de sedimentación y secado  
10 adecuadas, se deriva de la posibilidad de la utilización de la función *stand-by* de las máquinas de impresión, lo que permite reducir el consumo de energía de dichas máquinas.

Otra ventaja adicional resulta de la utilización de pigmentos cerámicos y fritas, libres de plomo y otros compuestos nocivos, consiguiéndose así una protección eficiente en  
15 relación con la seguridad y la protección del medio ambiente.

De acuerdo con la invención, la composición de tinta se caracteriza porque el tamaño de las partículas submicrométricas que contienen tanto los pigmentos cerámicos como de la frita de vidrio es inferior a 0,40 micrómetros.

Asimismo, el porcentaje en peso de la frita de vidrio está comprendido entre el 20% y  
20 el 35% del peso total y está compuesta, principalmente, o bien por óxidos y sales de Si, B y Zn, o bien, por óxidos y sales de Si, B, Bi y Zn. La composición específica de la frita de vidrio se selecciona en función de las características requeridas, principalmente, en función de la resistencia deseada a ácido y bases, de la temperatura de fusión requerida y del coeficiente de dilatación del soporte.

25 En relación con los pigmentos cerámicos utilizados para la obtención de los diferentes colores o efectos, cabe señalar que, los mismos se seleccionan de entre óxidos sencillos y/o óxidos mixtos y/o estructuras cristalinas y que el porcentaje en peso de dichos pigmentos cerámicos está comprendido entre el 5% y el 25% del peso total.

También de acuerdo con la invención, la tinta puede comprender al menos un agente  
30 secante y polarizante, generalmente un alcohol de cadena larga, con punto de ebullición comprendido entre 150 y 220 °C, cuyo porcentaje en peso es inferior al 5% del peso total.

Asimismo y también de acuerdo con la invención, la tinta puede comprender, al menos, un agente ligante, un agente dispersante o hiperdispersante, un agente  
35 tixotropante y/o un agente de mojado o humectante.

Como agente ligante se utilizan derivados celulósicos, resinas de colofonia, resinas cetónicas, poliamidas, entre otros, siempre que sean solubles y compatibles con el vehículo líquido de la tinta. Preferentemente se utiliza como agente ligante, poliamida o una mezcla de poliamida y derivados celulósicos (etilcelulosa).

- 5 El agente dispersante se caracteriza por estar formado, preferentemente, por copolímeros de ácidos carboxílicos o hiperdispersantes y/o esteres grasos poliméricos. Asimismo, como agente tixotropante, la tinta puede incluir en su composición, preferentemente, derivados de urea, con adiciones entre el 1 y el 0.1 %.

El agente de mojado o humectante es, preferentemente, polidimetilsilxano modificado con polieter con adiciones entre el 1 y 0.05 %, preferentemente entre el 0.5 y 0.05%

10 La tinta, de acuerdo con la invención, puede comprender componentes adicionales típicamente seleccionados de agentes reticulantes, antiespumantes, agentes de control reológico, agentes anticorrosivos, agentes coalescentes, agentes de control del pH y biocidas.

- 15 Posteriormente a la impresión, es decir, una vez aplicada la tinta sobre el sustrato o sustratos no porosos, las superficies de dichos sustratos son sometidos a un tratamiento térmico. El tratamiento térmico es necesario para que la tinta se adhiera al sustrato y se genere el color final. La adherencia que se consigue con el tratamiento térmico es tal que la decoración hecha con las tintas es permanente y resistente a la
- 20 abrasión, agentes de limpieza, agentes climáticos, etc.. Con el fin de conseguir dicha adherencia, el tratamiento térmico se realiza, preferentemente, en temperaturas del orden de 500 °C.

### Formas preferentes de realización

- 25 Para completar la descripción que se está realizando, con el objeto de ayudar a una mejor comprensión de sus características, se acompaña a la presente memoria descriptiva, varios ejemplos de realización de tintas para proporcionar diseños de color, según la invención.

Todos los ejemplos de realización indicados lo son a título enunciativo y no limitativo.

- 30 Tintas rojas:

Se indican en la tabla expuesta a continuación tres composiciones de tinta roja, según la presente invención, indicándose los intervalos del porcentaje en peso de los componentes utilizados en cada una de las diferentes composiciones:

Agente/función	Componente	1	2	3
Pigmento	óxido de hierro	14-18%	14-18%	14-18%

Agente/función	Componente	1	2	3
cerámico 1				
Frita 1	óxidos de Si, B y Zn	28-30%		28-30%
Frita 2	óxidos de Si, Bi, B y Zn		28-30%	
Disolvente 1	hidrocarburo n-alcano C18	18-22%	5-10%	5-10%
Disolvente 2	hidrocarburo n-alcano C14	18-22%	15-20%	15-20%
Disolvente 3	hidrocarburo lineal n-alcano C9-C11	5-8%		
Disolvente 4	Aceite Nafténico		15-20%	15-20%

Con dichas composiciones, las tintas rojas según la invención, presentan las siguientes propiedades físicas:

Tinta roja	1	2	3
velocidad de sedimentación	0.03	0.02	0.02
velocidad de secado para 10 minutos	1.2	1.1	1.1
velocidad de secado para 1 hora	7	6	6

- 5 De acuerdo con la invención, las tintas rojas anteriormente caracterizadas, pueden comprender al menos los siguientes agentes de los que se indica el intervalo de su composición en peso:

Secante y polarizante	octanol	3-5%	3-5%	3-5%
Ligante 2	Poliamida	0,5-1,5%	0,5-1,5%	0,5-1,5%
Dispersante 1	copolímeros de ácidos carboxílicos	2-4%	2-4%	2-4%
Agente	derivados de la urea	0,1-1%	0,1-1%	0,1-1%

tixotropante				
Agente de mojado	polidimetilsilxano modificado con polieter	0,05-1%	0,05-1%	0,05-1%

La preparación de las tintas rojas con los componentes indicados se realiza mediante los procedimientos convencionales generalmente utilizados en la industria.

5 Tintas azules:

Se indican en la tabla expuesta a continuación dos composiciones de tinta azul, según la presente invención, indicándose los intervalos del porcentaje en peso de los componentes utilizados en cada una de las diferentes composiciones:

Agente/función	Componente	1	2
Pigmento cerámico 2	espinela de cobalto	10-14%	10-14%
Frita 1	óxidos de Si, B y Zn	30-35%	
Frita 2	óxidos de Si, Bi, B y Zn		30-35%
Disolvente 1	hidrocarburo n-alcano C18	8-12%	8-12%
Disolvente 2	hidrocarburo n-alcano C14	15-20%	15-20%
Disolvente 3	Aceite Nafténico	15-20%	15-20%

10

Con dichas composiciones, las tintas azules según la invención, presentan las siguientes propiedades físicas:

Tinta azul	1	2
velocidad de sedimentación	0.03	0.03
velocidad de secado para 10 minutos	1.1	1.1
velocidad de secado para 1 hora	6	6

De acuerdo con la invención, las tintas azules anteriormente caracterizadas, pueden comprender al menos los siguientes agentes:

Secante y polarizante	octanol	3-5%	3-5%
Ligante 2	Poliamida	0,5-1,5%	0,5-1,5%
Dispersante 1	copolímeros de ácidos carboxílicos	2-4%	2-4%
Agente tixotropante	derivados de la urea	0,1-1%	0,1-1%
Agente de mojado	polidimetilsilxano modificado con polieter	0,05-1%	0,05-1%

- 5 Asimismo, la preparación de las tintas azules con los componentes indicados se realiza mediante los procedimientos convencionales generalmente utilizados en la industria.

Tintas negras:

- 10 Se indican en la tabla expuesta a continuación cuatro composiciones de tinta negra, según la presente invención, indicándose los componentes utilizados en cada una de las diferentes composiciones:

Agente/función	Componente	1	2	3	4
Pigmento cerámico 3	negro de espinela	15-20%	15-20%	15-20%	15-20%
Frita 1	óxidos de Si, B y Zn	28-32%	28-32%	28-32%	
Frita 2	óxidos de Si, Bi, B y Zn				28-32%

Disolvente 1	hidrocarburo n- alcano C18		18-22%	8-12%	
Disolvente 2	hidrocarburo n- alcano C14	28-32%	18-22%	15-20%	30-34%
Disolvente 3	hidrocarburo lineal n- alcano C9-C11			2-5%	
Disolvente 4	hidrocarburo n- alcano C15-C20	8-12%			6-10%
Disolvente 5	Aceite Nafténico			15-20%	

Con dichas composiciones, las tintas negras según la invención, presentan las siguientes propiedades físicas:

<b>Tinta negra</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
velocidad de sedimentación	0.03	0.02	0.04	0.02
velocidad de secado para 10 minutos	0.8	0.5	1.4	1
velocidad de secado para 1 hora	6	4.5	9	8.8

- 5 De acuerdo con la invención, las tintas negras anteriormente caracterizadas, pueden comprender al menos los siguientes agentes:

<b>Agente/función</b>	<b>Componente</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Secante y polarizante	octanol	3-5%	3-5%	3-5%	3-5%
Ligante 1	poliamida y derivados celulósicos (ethylcelulosa)			0,5-1,5%	
Ligante 2	Poliamida	0,5-1,5%	0,5-1,5%	0,5-1,5%	0,5-1,5%
Dispersante 1	copolímeros de ácidos carboxílicos	2-4%	2-4%	2-4%	2-4%
Agente tixotropante	derivados de la urea	0,1-1%	0,1-1%	0,1-1%	0,1-1%

Agente de mojado	polidimetilsilxano modificado con polieter	0,05-1%	0,05-1%		0,05-1%

También en este caso, la preparación de las tintas negras con los componentes indicados se realiza mediante los procedimientos convencionales generalmente  
5 utilizados en la industria.

#### Tintas amarillas:

Se indican en la tabla expuesta a continuación dos composiciones de tinta amarilla,  
10 según la presente invención, indicándose los componentes utilizados en cada una de las diferentes composiciones:

Agente/función	Componente	1	2
Pigmento cerámico 4	titanato de Cr y Sb con estructura de rutilo	8-12%	8-12%
Frita 1	óxidos de Si, B y Zn	30-35%	
Frita 2	óxidos de Si, Bi, B y Zn		30-35%
Disolvente 1	hidrocarburo n-alcano C18	8-12%	8-12%
Disolvente 2	hidrocarburo n-alcano C14	34-40%	15-20%
Disolvente 3	Aceite Nafténico		15-20%

Con dichas composiciones, las tintas amarillas según la invención, presentan las  
15 siguientes propiedades físicas:

Tinta amarilla	1	2
----------------	---	---

<b>Tinta amarilla</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
velocidad de sedimentación	0.02	0.03
velocidad de secado para 10 minutos	1.3	1.3
velocidad de secado para 1 hora	8	8

De acuerdo con la invención, las tintas amarillas anteriormente caracterizadas, pueden comprender al menos los siguientes agentes:

<b>Agente/función</b>	<b>Componente</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Secante y polarizante	octanol	3-5%	3-5%
Ligante 1	poliamida y derivados celulósicos (ethylcelulosa)	0,5-1,5%	
Ligante 2	Poliamida	0,5-1,5%	0,5-1,5%
Dispersante 1	copolímeros de ácidos carboxílicos		2-4%
Dispersante 2	esteres grasos poliméricos	2-4%	
Agente tixotropante	derivados de la urea	0,1-1%	0,1-1%
Agente de mojado	polidimetilsilxano modificado con polieter	0,05-1%	0,05-1%

5

La preparación de las tintas amarillas con los componentes indicados se realiza mediante los procedimientos convencionales generalmente utilizados en la industria.

#### Tintas blancas:

10

Se indican en la tabla expuesta a continuación cuatro composiciones de tinta blanca, según la presente invención, indicándose los componentes utilizados en cada una de las diferentes composiciones:

Agente/función	Componente	1	2	3	4
Pigmento cerámico 5	óxido de Ti con estructura de rutilo	12-16%	12-16%	12-16%	12-16%
Frita 1	óxidos de Si, B y Zn	30-34%	30-34%		
Frita 1	óxidos de Si, B y Zn			30-34%	30-34%
Disolvente 1	hidrocarburo n-alcano C18	9-14%	9-14%	9-14%	
Disolvente 2	hidrocarburo n-alcano C14	32-37%	28-33%	15-20%	32-37%
Disolvente 3	hidrocarburo lineal n-alcano C9-C11		5-6%		5-6%
Disolvente 4	Aceite Nafténico			15-20%	

5

Con dichas composiciones, las tintas blancas según la invención, presentan las siguientes propiedades físicas:

Tinta blanca	1	2	3	4
velocidad de sedimentación	0.03	0.01	0.02	0.01
velocidad de secado para 10 minutos	0.7	1.3	0.6	1.4
velocidad de secado para 1 hora	6	9.8	5.5	9.2

De acuerdo con la invención, las tintas blancas anteriormente caracterizadas, pueden comprender al menos los siguientes agentes:

10

Agente/función	Componente	1	2	3	4
Secante y polarizante	octanol	3-5%	3-5%	3-5%	3-5%
Ligante 2	Poliamida	0,5-1,5%	0,5-1,5%	0,5-1,5%	0,5-1,5%

Dispersante 1	copolímeros de ácidos carboxílicos	2-4%	2-4%	2-4%	2-4%
Agente tixotropante	derivados de la urea	0,1-1%	0,1-1%	0,1-1%	0,1-1%
Agente de mojado	polidimetilsilxano modificado con polieter	0,05-1%	0,05-1%		0,05-1%

La preparación de las tintas blancas con los componentes indicados se realiza mediante los procedimientos convencionales generalmente utilizados en la industria.

#### 5 Tintas verdes:

Se indican en la tabla expuesta a continuación dos composiciones de tinta verde, según la presente invención, indicándose los componentes utilizados en cada una de las diferentes composiciones:

Agente/función	Componente	1	2
Pigmento cerámico 6	Espinela de TiCoZnNi	10-16%	10-16%
Frita 1	óxidos de Si, B y Zn	28-33%	
Frita 2	óxidos de Si, Bi, B y Zn		30-35%
Disolvente 1	hidrocarburo n-alcano C18	6-9%	6-9%
Disolvente 2	hidrocarburo n-alcano C14	15-20%	34-39%
Disolvente 3	Aceite Nafténico	15-20%	

10

Con dichas composiciones, las tintas verdes según la invención, presentan las siguientes propiedades físicas:

<b>Tinta verde</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
velocidad de sedimentación	0.03	0.04
velocidad de secado para 10 minutos	1	1.1
velocidad de secado para 1 hora	6.2	6.1

De acuerdo con la invención, las tintas amarillas anteriormente caracterizadas, pueden comprender al menos los siguientes agentes:

<b>Agente/función</b>	<b>Componente</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Secante y polarizante	octanol	3-5%	3-5%
Dispersante 1	copolímeros de ácidos carboxílicos	2-4%	2-4%
Agente tixotropante	derivados de la urea	0,1-1%	0,1-1%
Agente de mojado	polidimetilsilxano modificado con polieter	0,05-1%	0,05-1%

5

La preparación de las tintas verdes con los componentes indicados se realiza mediante los procedimientos convencionales generalmente utilizados en la industria.

#### Tintas efecto ácido:

10

Se indican en la tabla expuesta a continuación dos composiciones de tinta efecto ácido, según la presente invención, indicándose los componentes utilizados en cada una de las diferentes composiciones:

<b>Agente/función</b>	<b>Componente</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Pigmento cerámico 7	óxido de zinc	10-25%	

Agente/función	Componente	1	2
Pigmento cerámico 8	óxidos de Si, Na y B		10-25%
Frita 1	óxidos de Si, B y Zn	20-25%	20-25%
Frita 2	óxidos de Si, Bi, B y Zn		
Disolvente 1	hidrocarburo n-alcano C18	6-10%	6-10%
Disolvente 2	hidrocarburo n-alcano C14	32-36%	32-36%
Disolvente 3	hidrocarburo lineal n-alcano C9-C11	15-20%	5-8%
Disolvente 4	Aceitre Nafténico	15-20%	

Con dichas composiciones, las tintas efecto ácido según la invención, presentan las siguientes propiedades físicas:

Tinta efecto ácido	1	2
velocidad de sedimentación	0.04	0.04
velocidad de secado para 10 minutos	0.7	0.7
velocidad de secado para 1 hora	6.5	6

- 5 De acuerdo con la invención, las tintas efecto ácido anteriormente caracterizadas, pueden comprender al menos los siguientes agentes:

Agente/función	Componente	1	2
Secante y polarizante	octanol	3-5%	3-5%
Ligante 2	Poliamida	0,5-1,5%	0,5-1,5%

Dispersante 1	copolímeros de ácidos carboxílicos	2-4%	2-4%
Agente tixotropante	derivados de la urea	0,1-1%	0,1-1%
Agente de mojado	polidimetilsilxano modificado con polieter	0,05-1%	0,05-1%

La preparación de las tintas efecto ácido con los componentes indicados se realiza mediante los procedimientos convencionales generalmente utilizados en la industria.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de tinta para sustratos no porosos, para la impresión sobre superficies no porosas, del tipo que es sometida a un tratamiento térmico tras la impresión caracterizada porque la composición:
- 5
- a. Al menos un solvente orgánico como un vehículo que es líquido a temperatura ambiente y que se compone de hidrocarburos n-alcanos, lineales o no,
  - 10 b. Al menos una composición ligante con partículas submicrométricas de una frita de vidrio, y
  - c. Al menos un pigmento cerámico correspondiente al color de la tinta y al efecto ácido de la tinta.
2. Composición de tinta, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque tiene una velocidad de sedimentación inferior al 0,1%.
- 15
3. Composición de tinta, de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizada porque tiene una velocidad de sedimentación comprendida, preferentemente, entre el 0,013% y el 0,06%.
4. Composición de tinta, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la velocidad de secado es inferior al 2% para 10 minutos e inferior al 10 % para 1 hora.
- 20
5. Composición de tinta, de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque la velocidad de secado es, preferentemente, del 8 % para 1 hora y está comprendida entre el 0,5% y el 1.5 % para 10 minutos
- 25
6. Composición de tinta, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el tamaño de las partículas submicrométricas de la frita de vidrio es inferior a 0,40 micrómetros.
7. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada porque el porcentaje en peso de la frita de vidrio está comprendido entre el 20% y el 35% del peso total.
- 30
8. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la frita de vidrio está compuesta, principalmente, por óxidos y sales de Si, B y Zn.
9. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la frita de vidrio está compuesta, principalmente, por óxidos y sales de Si, B, Bi y Zn.

10. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada porque el tamaño de las partículas submicrométricas de los pigmentos cerámicos es inferior a 0,40 micrómetros.
- 5 11. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada porque el porcentaje en peso de los pigmentos cerámicos está comprendido entre el 5% y el 25% del peso total.
12. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque los pigmentos cerámicos se seleccionan de entre óxidos sencillos y/o óxidos mixtos y/o estructuras cristalinas.
- 10 13. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada porque el porcentaje en peso del pigmento cerámico para las tintas rojas es del 14 al 18% del peso total.
14. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas rojas es óxido de hierro.
- 15 15. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 11 caracterizada porque el porcentaje en peso del pigmento cerámico para las tintas azules es del 10 al 14 % del peso total.
16. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas azules es espinela de cobalto.
- 20 17. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 11 caracterizada porque el porcentaje en peso del pigmento cerámico para las tintas negras está comprendido, preferentemente, entre el 15% y el 20% del peso total.
18. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas negras es negro de espinela.
- 25 19. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada porque el porcentaje en peso del pigmento cerámico para las tintas amarillas es del 8 al 12% del peso total.
20. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas amarillas es titanato de Cr y Sb con estructura de rutilo.
- 30 21. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada porque el porcentaje en peso del pigmento cerámico para las tintas blancas es del 12 al 16% del peso total.

22. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas blancas es óxido de Ti con estructura de rutilo.
23. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada porque el porcentaje en peso del pigmento cerámico para las tintas verdes es, del 10 al 16% del peso total.
24. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 23, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas verdes es espinela de titanio, cobalto, cinc y níquel.
25. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizada porque el porcentaje en peso del pigmento cerámico para las tintas al ácido es del 10 al 25 % del peso total.
26. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 25, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas al ácido es óxido de Zinc.
27. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 25, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas al ácido es una mezcla de óxidos de Si, Na, y B.
28. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el porcentaje en peso del solvente orgánico está comprendido entre el 35% y el 55% del peso total.
29. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 28, caracterizada porque el solvente orgánico está compuesto por una mezcla de los hidrocarburos n-alcanos siguientes: n-alcano C14 y n-alcano C15-C20.
30. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 28, caracterizada porque el solvente orgánico está compuesto por una mezcla de los hidrocarburos n-alcanos siguientes: n-alcano C14 y n-alcano C18.
31. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 28, caracterizada porque el solvente orgánico está compuesto por una mezcla de los hidrocarburos n-alcanos siguientes: n-alcano C14 y hidrocarburos lineales n-alcano C9-C11.
32. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 30, caracterizada porque el solvente orgánico incorpora hidrocarburos lineales n-alcano C9-C11.
33. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 29 o 30 o 32, caracterizada porque el solvente orgánico incorpora aceite nafténico.
34. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque comprende al menos un agente secante y polarizante.

35. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 34, caracterizada porque el agente secante y polarizante es un alcohol de cadena larga, con punto de ebullición comprendido entre 150 y 220°C
- 5 36. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 35, caracterizada porque el agente secante y polarizante es octanol.
37. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 34, caracterizada porque el porcentaje en peso del agente secante y polarizante es inferior al 5% del peso total.
- 10 38. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque comprende al menos un agente ligante.
39. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 38, caracterizada porque el agente ligante es poliamida.
40. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 38, caracterizada porque el agente ligante es una mezcla de poliamida y derivados celulósicos.
- 15 41. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada porque comprende al menos un agente dispersante.
42. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 41, caracterizada porque el agente dispersante son copolímeros de ácidos carboxílicos o hiperdispersantes y/o esteres grasos poliméricos.
- 20 43. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque comprende al menos un agente tixotropante.
44. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 43, caracterizada porque el agente tixotropante son derivados de urea.
45. Composición de tinta de acuerdo la reivindicación 1, caracterizada porque comprende al menos un agente de mojado.
- 25 46. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 45, caracterizada porque el agente de mojado es polidimetilsilxano modificado con polieter.
47. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque comprende componentes adicionales seleccionados de entre agentes reticulantes, antiespumantes, agentes de control reológico, agentes anticorrosivos, agentes coalescentes, agentes de control del pH y biocidas.
- 30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ES2013/070086

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C09D11/02** (2006.01)

**B41M1/34** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**C09D, B41M**

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

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

**EPODOC, INVENES, WPI, BD TXT, HCAPLUS**

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2011249056 A1 (WEINGARTNER P.) 13/10/2011, Example 4; paragraphs [0056]-[0058].	1-28, 34-47
Y	ES 2257957 A1 (TORRECID S A) 01/08/2006, Examples 2, 4; page 3.	1-28, 34-47
Y	WO 2007036942 A2 (DIP TECH LTD ET AL.) 05/04/2007, pages 3, 4, 6, 10-12, 16-18.	1-28, 34-47
A	ES 2345985T T3 (DIP TECH LTD ET AL.) 07/10/2010, page 4, line 29 - page 8, line 55.	1-47

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search  
**04/06/2013**

Date of mailing of the international search report  
**(13/06/2013)**

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer  
M. Bautista Sanz

Telephone No. 91 3498553

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2013/070086

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2011249056 A1	13.10.2011	BRPI1101522 A2	02.10.2012
		RU2011113725 A	20.10.2012
		JP2011219357 A	04.11.2011
		CN102390191 A	28.03.2012
		EP2412534 A2	01.02.2012
		AT509620 A2	15.10.2011
		AT509620 A3	15.04.2012
-----			
ES2257957 A1	01.08.2006	MX2007008678 A	10.03.2008
		US2008134934 A1	12.06.2008
		TR200704983T T1	21.09.2007
		RU2007131283 A	27.02.2009
		WO2006077273 A1	27.07.2006
		WO2006077273 A8	13.03.2008
		EP1840178 A1	03.10.2007
		CN101163761 A	16.04.2008
		BRPI0606735 A2	14.07.2009
		RU2007131425 A	27.02.2009
		RU2391040 C2	10.06.2010
		-----	
WO2007036942 A2	05.04.2007	US2009214840 A1	27.08.2009
		US8163077 B2	24.04.2012
		ES2384269T T3	03.07.2012
		EP1928963 A2	11.06.2008
		EP1928963 B1	21.03.2012
		AT550391T T	15.04.2012
-----			
ES2345985T T3	07.10.2010	US2012007930 A1	12.01.2012
		US2007031603 A1	08.02.2007
		US7976906 B2	12.07.2011
		IL173769 A	29.02.2012
		WO2005018941 A1	03.03.2005
		ES2338332T T3	06.05.2010
		EP1660325 A1	31.05.2006
		EP1660325 B1	30.12.2009
		AT453513T T	15.01.2010
		US2008210122 A1	04.09.2008
		US7803221 B2	28.09.2010
		WO2005019360 A1	03.03.2005
		EP2233539 A1	29.09.2010
		EP1658342 A1	24.05.2006
		EP1658342 B1	12.05.2010
AT467665T T	15.05.2010		
-----			

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº  
PCT/ES2013/070086

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C09D11/02** (2006.01)

**B41M1/34** (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

**C09D, B41M**

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

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

**EPODOC, INVENES, WPI, BD TXT, HCAPLUS**

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
Y	US 2011249056 A1 (WEINGARTNER P.) 13/10/2011, Ejemplo 4; párrafos [0056]-[0058].	1-28, 34-47
Y	ES 2257957 A1 (TORRECID S A) 01/08/2006, Ejemplos 2, 4; página 3.	1-28, 34-47
Y	WO 2007036942 A2 (DIP TECH LTD ET AL.) 05/04/2007, páginas 3, 4, 6, 10-12, 16-18.	1-28, 34-47
A	ES 2345985T T3 (DIP TECH LTD ET AL.) 07/10/2010, página 4, línea 29 - página 8, línea 55.	1-47

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

\* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
**04/06/2013**

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**13 de junio de 2013 (13/06/2013)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado

M. Bautista Sanz

Nº de teléfono 91 3498553

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2013/070086

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US2011249056 A1	13.10.2011	BRPI1101522 A2 RU2011113725 A JP2011219357 A CN102390191 A EP2412534 A2 AT509620 A2 AT509620 A3	02.10.2012 20.10.2012 04.11.2011 28.03.2012 01.02.2012 15.10.2011 15.04.2012
-----	-----	-----	-----
ES2257957 A1	01.08.2006	MX2007008678 A US2008134934 A1 TR200704983T T1 RU2007131283 A WO2006077273 A1 WO2006077273 A8 EP1840178 A1 CN101163761 A BRPI0606735 A2 RU2007131425 A RU2391040 C2	10.03.2008 12.06.2008 21.09.2007 27.02.2009 27.07.2006 13.03.2008 03.10.2007 16.04.2008 14.07.2009 27.02.2009 10.06.2010
-----	-----	-----	-----
WO2007036942 A2	05.04.2007	US2009214840 A1 US8163077 B2 ES2384269T T3 EP1928963 A2 EP1928963 B1 AT550391T T	27.08.2009 24.04.2012 03.07.2012 11.06.2008 21.03.2012 15.04.2012
-----	-----	-----	-----
ES2345985T T3	07.10.2010	US2012007930 A1 US2007031603 A1 US7976906 B2 IL173769 A WO2005018941 A1 ES2338332T T3 EP1660325 A1 EP1660325 B1 AT453513T T US2008210122 A1 US7803221 B2 WO2005019360 A1 EP2233539 A1 EP1658342 A1 EP1658342 B1 AT467665T T	12.01.2012 08.02.2007 12.07.2011 29.02.2012 03.03.2005 06.05.2010 31.05.2006 30.12.2009 15.01.2010 04.09.2008 28.09.2010 03.03.2005 29.09.2010 24.05.2006 12.05.2010 15.05.2010
-----	-----	-----	-----