

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 775**

21 Número de solicitud: 201230278

51 Int. Cl.:

C09D 11/02 (2014.01)

B41M 1/34 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

23.02.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.10.2013

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

03.07.2014

Fecha de la concesión:

10.07.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

17.07.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CONCEPCIÓN HEYDORN, Carlos;
SANMIGUEL ROCHE, Francisco;
RUIZ VEGA, Óscar y
CORTS RIPOLL, Juan Vicente**

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

54 Título: **Composición de tinta para decoración de sustratos no porosos**

57 Resumen:

Composición de tinta para decoración de sustratos 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-alcanos, 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.

ES 2 424 775 B1

DESCRIPCIÓN

COMPOSICIÓN DE TINTA PARA DECORACIÓN DE SUBSTRATOS NO POROSOS

5 **Objeto de la invención**

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.

10 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 general.

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

Descripción del estado de la técnica

20 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 partículas de de vidrio molidas, denominadas fritas.

25 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 impreso, la necesaria y deseada permanencia e inalterabilidad frente a los agentes y ataques habituales.

30 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 durante la cocción del sustrato no poroso.

35 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.

40 Así, la patente estadounidense US-5407474 divulga una tinta para superficies 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.

45 Por su parte, la patente japonesa JP-2002-97069 divulga una tinta para superficies 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.

50 También, la patente japonesa JP-64-56776 divulga una tinta para superficies 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 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.

5

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. Asimismo, todas estas tintas presentan viscosidades adecuadas para su aplicación mediante impresoras de inyección de tinta.

10

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 períodos de tiempo relativamente cortos, ya que se obturan los cabezales debido a la sedimentación que presentan dichas tintas.

15

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, genera una capa que tiende a obturar los orificios de impresión alojados en dichas ranuras, provocando defectos en la impresión.

20

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 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 de los sustratos no porosos a decorar.

25

30

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 que permite superar los inconvenientes descritos en el estado de la técnica.

35

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 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.

40

45

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.

50

La velocidad de sedimentación se determina con un analizador óptico de estabilidad e inestabilidad de dispersiones líquidas (Turbiscan ó similar), y expresa los resultados 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 %.

5

Por otra parte, para determinar la velocidad de secado, mediante una termobalanza 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 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.

10

15

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

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.

20

Una ventaja adicional, conseguidas las velocidades de sedimentación y secado 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.

25

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 relación con la seguridad y la protección del medio ambiente.

30

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.

35

Asimismo, el porcentaje en peso de la frita de vidrio está comprendido entre el 20% y 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.

40

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.

45

También de acuerdo con la invención, la tinta puede comprender al menos un agente 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.

50

Asimismo y también de acuerdo con la invención, la tinta puede comprender, al menos, un agente ligante, un agente dispersante o hiperdispersante, un agente 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 %.

10 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%

15 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.

20 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 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.

25

Formas preferentes de realización

30 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.

Tintas rojas:

35

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 cerámico 1	óxido de hierro	14-18%	14-18%	14-18%
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%

5 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

10 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 tixotropante	derivados de la urea	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%

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

Tintas azules:

20 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%

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

5

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%

10

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

Tintas negras:

15

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%	

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

Tinta negra	1	2	3	4
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

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

Agente/función	Componente	1	2	3	4
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%

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

Tintas amarillas:

20 Se indican en la tabla expuesta a continuación dos composiciones de tinta amarilla, 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 siguientes propiedades físicas:

Tinta amarilla	1	2
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

5

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

Agente/función	Componente	1	2
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%

10

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

Tintas blancas:

15

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%	

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

5

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.

15 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:

20

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%	

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

5

Tinta verde	1	2
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:

Agente/función	Componente	1	2
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%

10

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

Tintas efecto ácido:

15

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:

Agente/función	Componente	1	2
Pigmento cerámico 7	óxido de zinc	10-25%	
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	Aceite Nafténico	15-20%	

5 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

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

10

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 son sometidas a un tratamiento térmico tras la impresión **caracterizada** porque la composición de tinta comprende:
 - a. Al menos un solvente orgánico como un vehículo que es líquido a temperatura ambiente y que se compone de hidrocarburos alcanos, sin grupos funcionales, lineales o no,
 - b. Al menos una composición ligante con partículas submicrométricas de una frita de vidrio con un tamaño inferior a 0,40 micrómetros, 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%.
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.
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
6. 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.
7. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la frita de vidrio está compuesta, principalmente, por óxidos y sales de Si, B y Zn.
8. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la frita de vidrio está compuesta, principalmente, por óxidos y sales de Si, B, Bi y Zn.
9. 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.

10. 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.
- 5 11. 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.
12. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada porque el porcentaje en peso del pigmento cerámico para las tintas rojas es del 14 al 18% del peso total.
- 10 13. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas rojas es óxido de hierro.
14. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 10 caracterizada porque el porcentaje en peso del pigmento cerámico para las tintas azules es del 10 al 14 % del peso total.
- 15 15. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas azules es espinela de cobalto.
16. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 10 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.
- 20 17. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas negras es negro de espinela.
18. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada porque el porcentaje en peso del pigmento cerámico para las tintas amarillas es del 8 al 12% del peso total.
- 25 19. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas amarillas es titanato de Cr y Sb con estructura de rutilo.
20. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada porque el porcentaje en peso del pigmento cerámico para las tintas blancas es del 12 al 30 16% del peso total.
21. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 20, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas blancas es óxido de Ti con estructura de rutilo.

22. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada porque el porcentaje en peso del pigmento cerámico para las tintas verdes es, del 10 al 16% del peso total.
23. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas verdes es espinela de titanio, cobalto, cinc y níquel.
24. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada porque el porcentaje en peso del pigmento cerámico para las tintas al ácido es del 10 al 25 % del peso total.
25. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas al ácido es óxido de Zinc.
26. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizada porque el pigmento cerámico para las tintas al ácido es una mezcla de óxidos de Si, Na, y B.
27. 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.
28. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 27, caracterizada porque el solvente orgánico está compuesto por una mezcla de los hidrocarburos n-alcanos siguientes: n-alcano C14 y n-alcano C15-C20.
29. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 27, caracterizada porque el solvente orgánico está compuesto por una mezcla de los hidrocarburos n-alcanos siguientes: n-alcano C14 y n-alcano C18.
30. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 27, 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.
31. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 29, caracterizada porque el solvente orgánico incorpora hidrocarburos lineales n-alcano C9-C11.
32. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 28 o 29 o 31, caracterizada porque el solvente orgánico incorpora aceite nafténico.
33. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque comprende al menos un agente secante y polarizante.
34. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 33, caracterizada porque el agente secante y polarizante es un alcohol de cadena larga, con punto de ebullición comprendido entre 150 y 220°C

35. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 34, caracterizada porque el agente secante y polarizante es octanol.
36. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 33, caracterizada porque el porcentaje en peso del agente secante y polarizante es inferior al 5% del peso total.
- 5 37. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque comprende al menos un agente ligante.
38. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 37, caracterizada porque el agente ligante es poliamida.
- 10 39. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 37, caracterizada porque el agente ligante es una mezcla de poliamida y derivados celulósicos.
40. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizada porque comprende al menos un agente dispersante.
41. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 40, caracterizada porque el agente dispersante son copolímeros de ácidos carboxílicos o hiperdispersantes y/o esteres grasos poliméricos.
- 15 42. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque comprende al menos un agente tixotropante.
43. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 42, caracterizada porque el agente tixotropante son derivados de urea.
- 20 44. Composición de tinta de acuerdo la reivindicación 1, caracterizada porque comprende al menos un agente de mojado.
45. Composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 44, caracterizada porque el agente de mojado es polidimetilsilxano modificado con polieter.
- 25 46. 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.



- ②① N.º solicitud: 201230278
②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.02.2012
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C09D11/02** (2006.01)
B41M1/34 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
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

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
05.06.2013

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/4

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

C09D, B41M

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, BD TXT, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 05.06.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-47	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 29-33	SI
	Reivindicaciones 1-28, 34-47	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2011249056 A1 (WEINGARTNER P.)	13.10.2011
D02	ES 2257957 A1 (TORRECID S A)	01.08.2006
D03	WO 2007036942 A2 (DIP TECH LTD et al.)	05.04.2007

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una composición de tinta para sustratos no porosos que comprende al menos un hidrocarburo n-alcano como disolvente orgánico, un ligante con partículas submicrométricas de una fritada de vidrio y al menos, un pigmento cerámico correspondiente al color de la tinta y efecto ácido.

El documento D01 divulga una composición de tinta para impresión sobre cerámicas que contiene ciclohexano, pigmentos de Fe_3O_4 y FeCr_2O_4 y una fritada de Bi_2O_3 además de otros componentes (Ejemplo 4). Los pigmentos, con diámetros inferiores a 400 nm, están en una proporción entre 5 y 40% y además de los encontrados en este ejemplo, se pueden utilizar óxidos metálicos de cromo, cobalto, níquel, titanio, cinc, etc. (párrafo [0056]). Además, también pueden intervenir en la composición agentes dispersantes como (poli)propilenglicol, (poli)etilenglicol, ésteres de ácidos grasos, etc, sustancias auxiliares como reguladores de la viscosidad, antiespumantes, surfactantes e hidrocarburos de cadena larga (decano C10, pentadecano C15, heneicosano C21, etc.) (párrafo [0057]). Las fritas son óxidos del grupo de silicio, cinc, bismuto, boro, etc o sus mezclas e intervienen en proporciones entre 5 y 80% (párrafo [0058]).

El documento D02 divulga una composición de tinta para decoración de cerámicas y vidrios mediante la técnica de inyección de tinta que comprende n-tetradecano (43,5 ó 49%) y/o ciclotetradecano como hidrocarburos alifáticos, un ligante formado por una fritada de vidrio, un pigmento cerámico, bentonita o ácido policarbónico como estabilizantes, 1-hexadecanol como componente polar y poliéster ácido como dispersante (Ejemplos 2 y 4). Los pigmentos tienen preferentemente un tamaño inferior a 3 micrómetros y están basados en estructuras cristalinas de silicato de zirconio, olivino, esfena, espinelas, óxidos de cromo o de hierro y pueden obtenerse a partir del proceso sol-gel con tamaños nanométricos. Como fritada se puede utilizar cualquier fritada cerámica, preferentemente óxidos o haluros, de antimonio, plomo, bismuto, etc con tamaños inferiores a 3 micrómetros y en un porcentaje inferior al 30% de la composición. Además, la composición de la tinta lleva otros componentes como dispersantes, estabilizantes y agentes potenciadores de la intensidad (página 3).

La diferencia entre el documento D01 o el documento D02, considerados de forma independiente, y el objeto de la reivindicación 1 es el tamaño sub-micrométrico de las fritas. Esta diferencia, y su correspondiente efecto técnico, esto es proporcionar una tinta que no obture los cabezales ni orificios de impresión, se encuentran divulgados en el documento D03 en el que se recoge la incorporación de fritas compuestas por SiO_2 , Bi_2O_3 y B_2O_3 (puede contener también otros óxidos como ZnO) de tamaño sub-micrométrico a las composiciones de tinta para producir impresiones sobre sustratos cerámicos (páginas 3, 4, 6, 10-12, 16-18). En consecuencia, el experto en la materia podría utilizar la información contenida en D03, es decir, la utilización de fritas de tamaño sub-micrométrico en las composiciones de tintas de los documentos D01 o D02 para obtener la composición de tinta recogida en la reivindicación 1 de la solicitud con el fin de evitar su sedimentación en los procesos de impresión.

En consecuencia, las reivindicaciones 1 a 28 y 34 a 47 carecen de actividad inventiva (Art. 8.1. LP).

En relación a las reivindicaciones 29 a 33 relativas a la naturaleza del disolvente hidrocarburo utilizado, ninguno de los documentos citados ni cualquier combinación relevante de los mismos, divulga ni dirige al experto en la materia hacia la utilización de estos hidrocarburos tipo n-alcano de cadena larga en composiciones de tinta para sustratos no porosos como las recogidas en estas reivindicaciones con la ventaja de conseguir velocidades de sedimentación y secado adecuadas para que la tinta presente una calidad uniforme con el paso del tiempo.

En consecuencia, las reivindicaciones 29 a 33 cumplen con los requisitos de novedad y actividad inventiva de acuerdo a los artículos 6.1 y 8.1. LP.