

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 701**

51 Int. Cl.:
C09D 11/10 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09761149 .5**
96 Fecha de presentación: **10.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2288666**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.03.2011**

54 Título: **Aditivo promotor de la adherencia para una tinta para la impresión de vidrio**

30 Prioridad:
12.06.2008 AT 9452008

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.07.2012

73 Titular/es:
**Durst Phototechnik Digital Technology GmbH
Julius-Durst-Strasse 11
9900 Lienz, AT**

72 Inventor/es:
**KAPPAUN, Stefan;
LIST, Emil J. W. y
GRAF, Michael**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 385 701 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aditivo promotor de la adherencia para una tinta para la impresión de vidrio

5 La invención se refiere a un aditivo promotor de la adherencia para una tinta para la impresión de vidrio que comprende silanos, a una tinta que comprende al menos un disolvente, un aglutinante y un pigmento, a un procedimiento para imprimir una superficie de un vidrio con una impresora por chorro de tinta, aplicándose la tinta en forma de gotitas sobre la superficie del vidrio, así como al uso del aditivo.

10 La decoración o la realización de una inscripción ("etiquetado") de vidrios o productos de vidrio tiene en muchos sectores empresariales un papel importante. Por lo tanto, existe una gran demanda en arquitectura de vidrios diseñados individualmente para uso tanto interno como externo, en el sector del automóvil, en publicidad, en el sector de la decoración de artículos domésticos, etc. Aunque se realizan grandes cantidades de vidrios y productos de vidrio impresos, habitualmente mediante procedimientos de serigrafía, las aplicaciones de impresoras de chorro de tinta para la impresión de vidrios diseñados individualmente en cargas pequeñas o en caso de motivos que varían frecuentemente representan una alternativa interesante.

15 Para la impresión decorativa por chorro de tinta sobre distintos sustratos, tales como, por ejemplo, plásticos, papel, etc., existe una multiplicidad de formulaciones de tintas orgánicas pigmentadas que se pueden endurecer térmicamente o mediante radiación UV. A pesar de la abundancia de tintas disponibles, estas formulaciones presentan, no obstante, claras desventajas con respecto a su adherencia al vidrio, su resistencia al rayado y su capacidad de resistencia frente al agua o disolventes.

20 Enfoques alternativos prevén el secado al horno de tintas pigmentadas inorgánicamente. Estas formulaciones, que además de los pigmentos y otros componentes de tintas típicos también contienen frecuentemente fritas de vidrio (por ejemplo, óxido de bismuto, materiales que contienen plomo, etc.), muestran ciertamente después del proceso de secado al horno una buena resistencia a la abrasión y a la acción del agua o de disolventes, pero, debido a la toxicidad de algunos pigmentos y fritas de vidrio, la difícil trituración del pigmento y las fritas de vidrio, así como debido al complicado proceso de secado al horno, su uso es poco económico o son perjudiciales para la salud.

25 Por estos motivos, para muchas aplicaciones que tienen unos requerimientos menos exigentes en adherencia y resistencia al rayado, se ha intentado modificar tintas gráficas orgánicas endurecibles por radiación UV o térmicamente de modo que puedan cumplir suficientemente los criterios exigidos para la impresión en vidrio. A este respecto, se han seguido distintas estrategias de solución, entre ellas particularmente la adición de polímeros orgánicos (por ejemplo, resinas novolac, resinas de silicona) para aumentar la resistencia al rayado. También se ha
30 intentado aumentar la estabilidad de la impresión en vidrio mediante la aplicación de distintas imprimaciones (por ejemplo Pyrosil®). También se conoce en el estado de la técnica la incorporación de silanos para la unión covalente de la muestra de impresión en la superficie del vidrio.

35 De este modo, el documento DE 696 030256 T2, por ejemplo, describe una composición de tinta para una impresora por chorro de tinta que presenta una adherencia y una resistencia al rayado mejorada sobre vidrio, PET o aluminio en condiciones húmedas. La composición comprende un disolvente orgánico, una resina flexible de poliuretano termoplástico, un agente colorante, una resina de silicona y un silano. La proporción del silano es de entre el 0,5 % en peso y el 2,5 % en peso. Como silanos se mencionan epoxialquiloxisilanos y aminoalquiloalcoxisilanos.

40 Por el documento DE 697 01 873 T2 se conoce una tinta de impresión por chorro de tinta para marcar recipientes tales como botellas que durante la impresión pueden presentar una película de condensación en su superficie. Para solucionar este problema, se añade a la tinta de impresión una alcoxilsilanolpolialquilenimina como acelerador de la adhesión.

La presente invención se basa en el objetivo de mejorar la aplicabilidad de la impresión por chorro de tinta en superficies de vidrio.

45 Este objetivo de la invención se logra en cada caso independientemente con la presencia en el aditivo mencionado al principio de al menos un reticulante a base de un éster orgánico del ácido o-silícico, así como en cada caso de un silano que presenta como grupo funcional un grupo epóxido, un grupo amino y un grupo ácido metacrílico, estando seleccionada la relación de cantidades de estos silanos del intervalo de 1 : 0,5 : 50 a 1 : 1 : 1, mediante la tinta que contiene este aditivo, además mediante el procedimiento que usa esta tinta, así como mediante el uso del aditivo como agregado en una tinta para la impresión por chorro de tinta.

50 Mediante el uso de un éster del ácido o-silícico se logra, por una parte, que esté presente un reticulante similar al material de vidrio, con lo que puede recrearse parcialmente la estructura del vidrio, por otra parte, mediante la variación de los grupos éster puede influirse sobre la estrechez o amplitud del entrelazado de la red y, con ello, sobre la capacidad de carga mecánica. Por lo tanto, la tinta se adapta fácilmente a los requerimientos correspondientes, por ejemplo su capacidad para ser eliminada, por una parte, para la impresión de botellas y, por
55 otra parte, la durabilidad de la impresión, es decir, la resistencia a la abrasión para vidrios decorados.

También puede lograrse con ello una capacidad de resistencia mejorada de la impresión frente al agua. En

particular, mediante el aditivo según la invención, mediante el grado de reticulación obtenible o la reticulación transversal se mejora la resistencia al rayado de la impresión.

5 Mediante los componentes reticulantes basados en silano se logra, por una parte, una unión covalente de la impresión a los grupos hidroxilo de la superficie del vidrio y, por otra parte, con ello, también al menos parcialmente, la reticulación con la tinta y dado el caso del éster del ácido silícico, pudiendo lograrse una alta resistencia a la abrasión. Preferentemente, el éster del ácido o-silícico se selecciona del grupo de compuestos de la fórmula general $\text{SiO}_4\text{R}^u\text{R}^v\text{R}^w\text{R}^x$, estando formados R^v , R^w , R^x respectivamente por H o un grupo C₁-C₈ y siendo R^u un grupo C₁-C₈. Estos grupos C₁-C₈ también pueden portar adicionalmente restos funcionales tales como, por ejemplo, acrilatos, glicoles, aminas, ésteres, amidas, ácidos, epóxidos, etc. En particular, con estas sustancias se obtiene una mejora clara de la resistencia al rayado, debido a que con las mismas puede lograrse un grado de reticulación alto en una red de entrelazado relativamente estrecho.

10 El éster del ácido o-silícico se añade al aditivo preferentemente en una proporción que se selecciona del intervalo con un límite inferior del 1 % en peso y un límite superior del 90 % en peso. Por debajo del 1 % en peso el comportamiento de reticulación está ciertamente presente, pero no lo suficientemente marcado para mejorar esencialmente la resistencia la rayado.

15 Por encima del 90 % no pudo observarse ninguna mejora adicional con respecto a la resistencia al rayado. Aunque este intervalo de proporción de cantidades está tomado de un modo muy amplio, debe indicarse que preferentemente se usan cantidades reducidas del éster para sobreimpresiones que pueden eliminarse, por ejemplo en botellas, en las que se desea ciertamente una resistencia al rayado mejorada, pero en las que éstas no deben ser duraderas, mientras que unas cantidades altas de hasta el límite superior del intervalo indicado se usan preferentemente para vidrios que normalmente presentan una vida útil más larga.

La proporción del éster del ácido o-silícico en el aditivo puede seleccionarse también particularmente de un intervalo con un límite inferior del 5 % en peso y un límite superior del 80 % en peso o de un intervalo con un límite inferior del 20 % en peso y un límite superior del 60 % en peso.

25 En el marco de la invención también es posible que una parte del éster del ácido o-silícico esté reemplazada por un polímero orgánico o sus precursores monoméricos. Con ello se puede influir no solo en el comportamiento de reticulación del aditivo o de la tinta provista del mismo, para mejorar la imprimibilidad de la tinta, sino que también pueden modificarse con ello otras propiedades de la tinta tales como, por ejemplo, flexibilidad, comportamiento de flujo. También puede modificarse con ello positivamente la estructura de costes del aditivo.

30 Aunque en el marco de la invención es posible usar como polímero orgánico o sus precursores monoméricos los polímeros conocidos para tintas gráficas, se ha demostrado que es ventajoso, debido a los grupos funcionales de los polímeros o de sus precursores monoméricos, que el polímero orgánico o sus precursores monoméricos estén seleccionados del grupo que comprende acrilatos, siliconas, poliuretanos, resinas polamídicas, resinas poliimídicas.

35 La proporción del polímero orgánico o de los precursores monoméricos en el aditivo está seleccionada del intervalo con un límite inferior del 0,5 % en peso y un límite superior del 50 % en peso. Por debajo del 0,5 % en peso el efecto deseado es muy reducido, de modo que el reemplazo parcial del éster por el polímero orgánico o sus precursores monoméricos, debido a los gastos de manipulación, es causante de costes más elevados que la ganancia asociada a los mismos en calidad del aditivo. Por encima del 50 % en peso pudo observarse un empeoramiento de la resistencia al rayado de la impresión, que no puede compensarse con las propiedades positivas obtenidas con el reemplazo.

La proporción del polímero orgánico o sus precursores monoméricos en el aditivo puede seleccionarse también particularmente de un intervalo con un límite inferior del 5 % en peso y un límite superior del 40 % en peso o de un intervalo con un límite inferior del 10 % en peso y un límite superior del 30 % en peso.

45 A este respecto, es ventajoso que el grupo funcional esté dispuesto en el silano de forma terminal, ya que con ello se logra una alta velocidad de reticulación y, por ello, la impresión presenta una calidad superior, debido a que existe un pequeño riesgo de que la tinta fluya sobre el vidrio antes del endurecimiento.

Por este motivo son particularmente preferentes 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y/o 3-aminopropiltriethoxisilano y/o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

50 La proporción del al menos un silano puede seleccionarse del intervalo con un límite superior del 1 % en peso y un límite superior del 80 % en peso. Por debajo del 1 % en peso la adherencia de la tinta al vidrio se reduce claramente. Además, debido a que el silano actúa como componente reticulante, también se empeora el comportamiento de reticulación del aditivo o de la tinta provista del mismo. Por encima del 80 % se obtienen muestras de impresión frágiles que tienden a formar fisuras en caso de una carga mecánica o térmica.

55 La proporción del al menos un silano puede seleccionarse particularmente de un intervalo con un límite inferior del 5 % en peso y un límite superior del 70 % en peso o de un intervalo con un límite inferior del 8 % en peso y un límite superior del 50 % en peso.

La relación de cantidades de los silanos que pueden presentar como grupos funcionales un grupo epóxido, amina y un grupo ácido metacrílico se selecciona también de un intervalo con un límite inferior de 1 : 0,2 : 5 y un límite superior de 1 : 0,5 : 5 o de un intervalo con un límite inferior de 1 : 0,1 : 1 y un límite superior de 1 : 0,4 : 5.

5 Las propiedades de endurecimiento de las tintas según la invención pueden mejorarse mezclando con el aditivo al menos un iniciador UV y/o un iniciador térmico. Mediante este iniciador puede controlarse el grado de reticulación o las características del endurecimiento de la impresión. No obstante, con ello también se acelera el endurecimiento posterior, siempre que éste se lleve a cabo.

10 A este respecto, el iniciador puede estar presente en una proporción que está seleccionada del intervalo con un límite superior del 0,5 % en peso y un límite superior del 25 % en peso. Por debajo del 0,5 % en peso se observa ciertamente un efecto de mejora, pero sólo en una magnitud pequeña. Por encima del 25 % en peso el grado de reticulación es demasiado elevado y por ello, aunque la resistencia al rayado puede mejorarse aún con cantidades más altas, la dureza de la impresión es demasiado grande. Un aumento adicional del contenido de iniciador también provoca un aumento claro de los costes.

15 El iniciador puede estar presente, en particular, en una proporción que está seleccionada de un intervalo con un límite inferior del 2 % en peso y un límite superior del 10 % en peso o de un intervalo con un límite inferior del 5 % en peso y un límite superior del 15 % en peso.

20 Para mejorar la adherencia o la unión covalente de la impresión a la superficie del vidrio, puede estar previsto que el aditivo contenga al menos un tensioactivo. Mediante el tensioactivo puede prepararse mejor la superficie, en particular disminuir la tensión de la superficie de contacto, con lo que también se puede llevar a cabo mejor la impresión sobre la superficie del vidrio con una película de condensado adherente. Además, por medio del tensioactivo se evita un enturbiamiento del aditivo, cuando éste está presente en forma líquida, lo que posibilita altas proporciones del aditivo en la tinta. También se puede mejorar con ello la estabilidad en almacenamiento del aditivo.

25 En el marco de la comprobación del aditivo se ha determinado como ventajoso, a este respecto, que la proporción de tensioactivo o de una mezcla de tensioactivos en el aditivo esté seleccionada del intervalo con un límite inferior del 1 % en peso y un límite superior del 60 % en peso.

En particular, esta proporción también puede estar seleccionada de un intervalo con un límite inferior del 5 % en peso y un límite superior del 15 % en peso o de un intervalo con un límite inferior del 20 % en peso y un límite superior del 50 % en peso.

30 Según una variante de realización de la tinta, está previsto que el aditivo esté presente en una proporción que esté seleccionada del intervalo con un límite inferior del 5 % en peso y un límite superior del 70 % en peso. Por debajo del 5 % en peso se ha observado que la adherencia de la impresión a la superficie del vidrio es muy reducida y que no hay ninguna resistencia al rayado. Por encima del 70 % aumenta la dureza de la impresión sobreproporcionalmente, de modo que la impresión se vuelve frágil y quebradiza.

35 El aditivo también puede estar presente, en particular, en una proporción que esté seleccionada de un intervalo con un límite inferior del 10 % en peso y un límite superior del 65 % en peso o de un intervalo con un límite inferior del 15 % en peso y un límite superior del 55 % en peso.

40 Por una parte, para conferir a la tinta un comportamiento de nivelación ajustado sobre el vidrio (es decir, para garantizar la humectación suficiente), pero evitando que se extienda por una superficie grande y que con ello empeore la calidad de la impresión, y, por otra parte, para impedir la adherencia a las boquillas de impresión, es ventajoso que esté presente en la tinta al menos un regulador de la viscosidad, estando seleccionada una relación en cantidades de la cantidad total del regulador de la viscosidad con respecto a la cantidad de aditivo de un intervalo con un límite inferior de 0,1 : 1 y un límite superior de 3 : 1.

A este respecto, esta relación también puede estar seleccionada de un intervalo con un límite inferior de 1 : 1 y un límite superior de 2 : 1 o de un intervalo con un límite inferior de 0,5 : 1 y un límite superior de 1,5 : 1.

45 Para lograr una fijación suficiente de la matriz de la tinta o también para posibilitar una impresión simultánea de varios colores, es ventajoso que la tinta se fije o se endurezca después de la aplicación sobre la superficie del vidrio térmicamente y/o mediante radiación UV. El endurecimiento total (incluida la unión covalente a la superficie del vidrio) puede realizarse en una etapa térmica de endurecimiento posterior.

50 Este endurecimiento térmico posterior puede llevarse a cabo, a este respecto, durante un periodo que se selecciona de un intervalo con un límite inferior de 30 segundos y un límite superior de 15 minutos. Por debajo de 30 segundos no pudo observarse ningún efecto suficiente de endurecimiento posterior. Por encima de 15 minutos no pudo observarse ninguna mejora adicional del efecto de endurecimiento posterior.

55 El endurecimiento posterior también puede llevarse a cabo en un periodo que se selecciona de un intervalo con un límite inferior de 3 minutos y un límite superior de 12 minutos o de un intervalo con un límite inferior de 5 minutos y un límite superior de 10 minutos.

Preferentemente el endurecimiento térmico posterior se lleva a cabo a una temperatura que se selecciona de un intervalo con un límite inferior de 100 °C y un límite superior de 250 °C. Por debajo de 100 °C se logra ciertamente una reticulación adicional, pero sólo lentamente, de modo que el tiempo de tratamiento sin tomar medidas adicionales debe prolongarse correspondientemente. Por encima de 250 °C no pudo observarse ningún aumento del efecto de reticulación adicional. Además, debe tenerse en cuenta la elección correcta de la composición de la tinta en caso de otro aumento de la temperatura, debido a que ésta puede degradarse eventualmente a altas temperaturas (por ejemplo, reacciones pirolíticas, evaporación de componentes de la tinta antes de la reticulación, etc.). Aquí debe indicarse que el aditivo según la invención también presenta ventajas respecto a la carga de temperatura en comparación con los aditivos basados en carbono que tienden en el caso de temperaturas elevadas, frecuentemente, a reacciones de descomposición térmica, etc.

Para mejorar la comprensión de la invención, ésta se explicará con más detalle con relación a la descripción y a los ejemplos siguientes.

Como introducción debe indicarse que los datos totales de intervalos de valores en la descripción del objeto deben entenderse como que estos comprenden todos y cualquiera de los intervalos parciales, por ejemplo, el dato 1 a 10 debe entenderse como todos los intervalos parciales desde el límite inferior 1 al límite superior 10, es decir, todos los intervalos parciales que comienzan con un límite inferior de 1 o un valor superior y finalizan en un límite superior 10 o un valor inferior, por ejemplo 1 a 1,7 o 3,2 a 8,1 o 5,5 a 10.

Como se ha indicado ya introductoriamente, el aditivo según la invención se usa preferentemente para tintas, en particular para tintas gráficas, para la impresión de vidrios. No obstante, las tintas también pueden usarse para la impresión de otros materiales con superficies lisas que presentan propiedades similares al vidrio, por ejemplo distintos plásticos.

Con la excepción del aditivo, la tinta está constituida por los componentes habituales. Por lo tanto, pueden usarse colorantes o pigmentos conocidos por el estado de la técnica. En particular, para la impresión de colores se usan los colores cian, magenta, amarillo y negro. Colorantes adecuados se mencionan, por ejemplo, en los documentos del estado de la técnica citados anteriormente.

Los agentes colorantes se disuelven o se dispersan en un disolvente orgánico. Disolventes o dispersantes adecuados son distintos alcoholes, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanoles, butanoles, y homólogos superiores; cetonas, tales como, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, etc.; glicoles, tales como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, glicerina; ésteres, tales como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, acetato de amilo. En principio son también los disolventes conocidos por el estado de la técnica citada a los que se remite el presente documento. No obstante, también pueden usarse mezclas de distintos disolventes.

Las tintas conocidas pueden contener también un aglutinante en forma de una resina polimérica, por ejemplo un poliuretano, resinas con grupos carboxilo, sulfona o de ácido fosfónico, acrilatos, vinilos, poliésteres, amidas, fenoles, policarbonatos, epóxidos, policetonas, etc. Remítase también al estado de la técnica.

Además, pueden estar presentes distintos aditivos tales como, por ejemplo, agentes para ajustar la conductividad, humectantes, conservantes de la humedad, antiespumantes, etc.

Nos remitimos, por lo tanto, para los ingredientes habituales de tintas para la impresión por chorro de tinta, a la numerosa bibliografía en cuestión, para evitar repeticiones inútiles.

El aditivo según la invención está constituido en su realización más sencilla por al menos un silano y al menos un éster orgánico del ácido o-silícico. El al menos un silano actúa, a este respecto, en particular como componente reticulante y como adhesivo para las tintas, el éster actúa como reticulante y también como adhesivo para la superficie del vidrio.

Con "silano" se pretende decir en el marco de la invención compuestos en los que al menos uno, habitualmente dos, tres o cuatro grupos alcoxi están unidos directamente a través de un oxígeno al átomo de silicio. Los silanos tienen la propiedad de hidrolizarse en contacto con la humedad. A este respecto se forman silanoles (grupos Si-OH) y mediante las reacciones de condensación posteriores siloxanos (grupos Si-O-Si).

En el marco de la invención se usan silanos que están preferentemente exentos de agua, significando exentos de agua que pueden contener pequeñas trazas de agua, es decir, está presente un contenido de agua residual de como máximo el 1 % en peso, en particular de como máximo el 0,5 % en peso. En función de la sensibilidad a la hidrólisis de los silanos se pueden usar, dado el caso, también silanos con un contenido de agua más elevado.

Preferentemente se usan silanos que presentan al menos un grupo funcional que se seleccionan de un grupo que comprende grupos epóxido, grupos amina, grupos ácido (met)acrílico o grupos mercapto, siendo preferentes en particular los silanos que presentan al menos un grupo funcional terminal en la molécula.

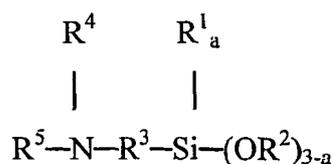
Por supuesto, también pueden usarse silanos con varios grupos funcionales. Se usa de modo particularmente

preferente un silano que presente un grupo funcional que esté ajustado al grupo funcional del aglutinante polimérico (por ejemplo acrilatos como grupos funcionales, etc.).

5 Son particularmente preferentes en el marco de la invención 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y 3-aminopropiltrimetoxisilano y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano. Éstos pueden obtenerse, por ejemplo de Sigma-Aldrich o ABCR con las denominaciones mencionadas.

No obstante, también pueden usarse otros silanos, por ejemplo en particular alcoxisilanos sustituidos tales como, por ejemplo, epoxialquioxisilanos; aminoalquilalquioxisilanos tales como, por ejemplo, 4-aminopropiltrimetoxisilano, [γ-(β-aminoetil-amino)-propil]-trimetoxisilano; viniltris-(β-metoxietoxi)-silano, (γ-metacriloxipropil)-trimetoxisilano, aminosilanos de la fórmula

10



15

en la que R¹, R² y R³ son un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, en particular un grupo metilo, etilo o isopropilo, R⁴ y R⁵ son un H o un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C, en particular un grupo metilo, etilo o isopropilo. En vez de los grupos alquilo también puede estar presente al menos un resto con un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C. El índice a representa un valor de 0, 1 ó 2, en particular de 0 ó 1. Preferentemente, a representa 0.

20

Ejemplos de aminosilanos de este tipo son 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropildimetoximetilsilano, 3-amino-2-metilpropiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutildimetoximetilsilano, 4-amino-3-metilbutiltrimetoxi-silano, 4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutildimetoxi-metilsilano, 2-aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetildimetoximetilsilano, aminometiltrimetoxisilano, aminometildimetoximetilsilano, aminometilmetoxidimetilsilano, n-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, n-etil-3-aminopropiltrimetoxisilano, n-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, n-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, n-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, n-metil-3-amino-2-metil-propiltrimetoxisilano, n-etil-3-amino-2-metilpropiltrimetoxisilano, n-etil-3-aminopropildimetoximetilsilano, n-fenil-4-aminobutiltrimetoxisilano, n-fenilaminometildimetoximetilsilano, n-ciclohexilaminometildimetoximetilsilano, n-metilaminometildimetoximetilsilano, n-etilaminometildimetoximetilsilano, n-propilaminometildimetoximetilsilano, n-butilaminometildimetoximetilsilano, n-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, así como sus análogos con grupos etoxi o isopropoxi en vez de grupos metoxi en el silicio.

25

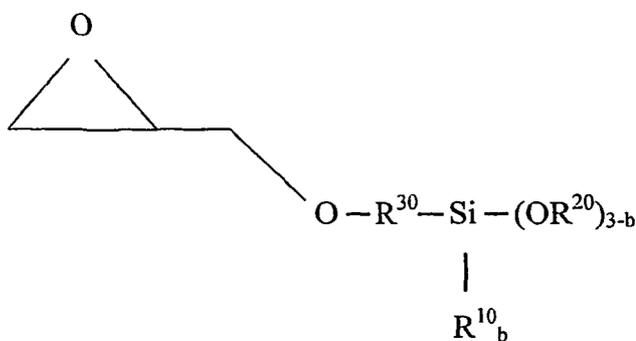
30

En una forma de realización el aminosilano usado puede ser un producto de reacción de un aminosilano de la fórmula mencionada anteriormente que presente al menos un grupo amino secundario o primario, con un compuesto con al menos un grupo funcional que pueda reaccionar con un grupo amino primario o secundario, por ejemplo el epoxisilano mencionado en la presente descripción.

35

Otros epoxisilanos que pueden usarse son los de la fórmula

40



45

R¹⁰, R²⁰ representan a este respecto un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de C, preferentemente representan un grupo metilo, etilo o propilo, por ejemplo un grupo isopropilo. R³⁰ representa un grupo alquileo con 1 a 6 átomos de C y b representa 0, 1 ó 2, en particular representa 0 ó 1.

5 Ejemplos de epoxilanos de este tipo son 2-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano y 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano.

El mercaptosilano puede ser, por ejemplo, un 3-mercaptopropiltrimetoxisilano o un 3-mercaptopropiltriethoxisilano.

10 El silano está presente en el aditivo en una proporción que está seleccionada del intervalo con un límite superior del 1 % en peso y un límite superior del 80 % en peso. En particular, el 3-clcidiloxipropiltrimetoxisilano está presente en una proporción que está seleccionada de un intervalo con un límite inferior del 1 % en peso y un límite inferior del 50 % en peso, el 3-aminopropiltriethoxisilano está presente en una proporción que está seleccionada de un intervalo con un límite inferior del 1 % en peso y un límite inferior del 50 % en peso o el 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano está presente en una proporción que está seleccionada de un intervalo con un límite inferior del 1 % en peso y un límite inferior del 80 % en peso, si estos silanos se usan individualmente.

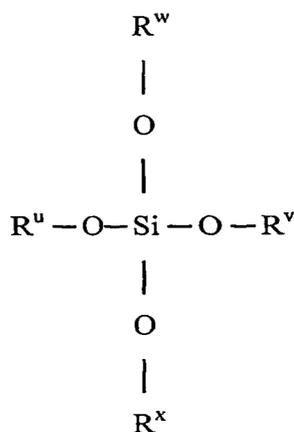
15 En general, debe indicarse en este punto que los datos totales de proporciones en cantidades del aditivo se refieren a la composición total correspondiente, a menos que se indique especialmente una desviación de esta afirmación.

Se pueden usar también mezclas de distintos silanos, tal como se ha indicado ya. Son particularmente preferentes mezclas de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano o 3-aminopropiltriethoxisilano o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano con 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano y/o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

20 Cuando se usa una mezcla de silanos que presentan como grupos funcionales un grupo epóxido, un grupo amina y un grupo ácido metacrílico, puede seleccionarse una relación de cantidades de estos silanos de un intervalo con un límite inferior de 1 : 0,1 : 50 y un límite superior de 1 : 1 : 1.

Además del al menos un silano, el aditivo según la invención contiene al menos un éster orgánico del ácido o-silícico de la fórmula general

25



30

35

en la que R^v, R^w, R^x está formados correspondientemente por H o un grupo C₁-C₈ y R^u es un grupo C₁-C₈. Estos restos pueden estar formados, por lo tanto, por un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo propilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo heptilo o un grupo octilo. Son posibles tanto los representantes lineales como los ramificados de estos grupos alquilo. Además, pueden usarse los representantes respectivamente mono- o poliinsaturados de estos grupos C homólogos superiores, estando a disposición centros reactivos adicionales a través de los enlaces dobles para la reticulación.

40

De forma particularmente preferente como éster del ácido o-silícico se usa ortosilicato de tetrametilo, ortosilicato de tetraetilo u ortosilicato de tetrapropilo para obtener una construcción al menos casi simétrica de la red.

45

Otros ejemplos son ortosilicato de trimetiletilo, ortosilicato de dimetildietilo, ortosilicato de metiltrietilo, ortosilicato de trietilpropilo, ortosilicato de dietildipropilo, ortosilicato de etiltripropilo, ortosilicato de trimetilpropilo, ortosilicato de dimetildipropilo, ortosilicato de metiltripropilo o mezclas de los mismos.

Pueden obtenerse o-silicatos de este tipo por ejemplo de Sigma-Aldrich o ABCR con las denominaciones

mencionadas. Una vía de preparación se describe, por ejemplo, por Hector, A. L. Chem. Soc. Rev. 2007, 36, 1745 - 1753 o Mackenzie, J. D.; Bescher, E. P. Acc. Chem. Res. 2007, 40, 810 - 818.

La proporción del al menos un ortosilicato en el aditivo según la invención puede seleccionarse de un intervalo del 1 % en peso al 90 % en peso.

- 5 Una parte del éster del ácido o-silícico puede reemplazarse por un polímero orgánico o sus precursores monoméricos, en particular por acrilatos, siliconas, poliuretanos, resinas poliamídicas, resinas poliimídicas. Ejemplos de los mismos son metacrilato de metilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, triacrilato de trimetilolpropano, tetracrilato de di(trimetilolpropano), trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de poli(propilenglicol), poliisopreno-injerto-éster monometílico del ácido maleico, poli(metilviniléter-alt-éster monobutílico del ácido maleico) y copolímeros de los mismos.

10 Son particularmente preferentes triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de di(trimetilolpropano) y trimetacrilato de trimetilolpropano.

La proporción de este al menos un polímero en el aditivo puede ser de entre el 0,5 % en peso y el 50 % en peso.

- 15 El aditivo puede contener también al menos un tensioactivo. Como tensioactivos pueden usarse tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónico o anfóteros o sus mezclas.

Ejemplos de tensioactivos aniónicos son tensioactivos que presentan grupos carboxilato, sulfato, fosfato o sulfonato tales como, por ejemplo, derivados de aminoácidos, sulfatos de éteres de alcoholes grasos, sulfatos de alcoholes grasos, jabones, etoxilatos de alquilfenol, etoxilatos de alcoholes grasos, pero también sulfonatos de alcano, sulfonatos de olefina o fosfatos de alquilo.

- 20 Ejemplos de tensioactivos no iónicos son etoxilatos tales como, por ejemplo, productos de adición etoxilados de alcoholes tales como, por ejemplo, polioxialquilenpolioles, aminas, ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, alquilfenoles, etanolamidas, aminas grasas, polisiloxanos o ésteres de ácidos grasos, pero también alquil- o alquilfenilpoliglicoléteres tales como, por ejemplo, (alcohol graso)poliglicoléter, o amidas de ácidos grasos, alquilglicósidos, ésteres de azúcares, ésteres de sorbitán, polisorbatos u óxidos de trialkilamina, pero también
- 25 ésteres y amidas de poli(ácido (met)acrílico) con polialquilenglicoles o aminopolialquilenglicoles, que en todos los casos pueden estar cerrados por un lado con grupos alquilo.

Ejemplos de tensioactivos catiónicos son compuestos de amonio o fosfonio cuaternario tales como, por ejemplo, sales de tetraalkilamonio, compuestos de N,N-dialquilimidazolina, compuestos de dimetildistearilamonio o compuestos de N-alkilpiridina, pero en particular cloruro de amonio.

- 30 A los tensioactivos anfóteros pertenecen electrolitos anfóteros, los denominados anfóteros tales como, por ejemplo, ácidos aminocarboxílicos y betaína.

Los tensioactivos de este tipo están ampliamente disponibles comercialmente.

Es una ventaja que el tensioactivo esté exento de agua para evitar la hidrólisis antes de tiempo del silano.

La proporción del tensioactivo puede seleccionarse de un intervalo del 0,5 % en peso al 50 % en peso.

- 35 En este punto debe indicarse que el tensioactivo, dado el caso, también puede estar presente en la tinta o que tanto el aditivo como también la tinta pueden contener al menos un tensioactivo.

Para el caso de que esté presente al menos un tensioactivo en el aditivo, es ventajoso para mejorar la adherencia de la tinta al cristal que la relación de silano con respecto al tensioactivo sea de entre 5:1 y 1:2, en particular que presente un valor entre 3:1 y 2:3.

- 40 Como otro componente, el aditivo puede contener al menos un iniciador UV y/o un iniciador térmico. Ejemplos de los mismos son Irgacure[®], distintas fenonas, distintas benzoínas, etc., o azobisisobutironitrilo, 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), hidroperóxido de t-butilo, ácido m-cloroperbenzoico, peróxido de dibenzoilo, peróxido de di-t-butilo, etc.

- 45 Este iniciador o una mezcla de iniciadores de los mismos puede estar presente en una proporción del 0,5 % en peso al 25 % en peso.

El aditivo según la invención se añade a una tinta, en particular a una tinta gráfica, en una medida de entre el 5 % en peso y el 70 % en peso.

- 50 Habitualmente, las tintas de este tipo contienen también al menos un regulador de la viscosidad. A este respecto, es ventajoso que se seleccione una relación en cantidades de la cantidad total del regulador de la viscosidad con respecto a la cantidad total del aditivo de un intervalo con un límite inferior de 0,5 : 1 y un límite superior de 10 : 1.

Ejemplos de reguladores de la viscosidad que pueden estar todos ellos disponibles comercialmente son compuestos orgánicos muy viscosos tales como, por ejemplo, polipropilenglicoles, polietilenglicoles, derivados acrilados o funcionalizados de otro modo de (poli)propilenglicoles o (poli)etilenglicoles, resinas reticulables y no reticulables, poliésteres, etc.

- 5 A continuación se exponen sólo algunos ejemplos preferentes de composiciones del aditivo según la invención, ya que, debido a las composiciones posibles en el marco de la invención, indicar todas ellas superaría el marco de la presente descripción.

Ejemplo 1:

- 10 A una tinta gráfica negra basada en acrilato, no acuosa, endurecible con radiación UV se añadió el 10 % en peso de una mezcla 1: 1 : 0,5 : 0,2 de ortosilicato de tetraetilo, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano. Como regulador de la viscosidad se añadió el 15 % en peso de una mezcla 1 : 1 de poli(propilenglicol)diacrilato y polipropilenglicol de alto peso molecular. Para garantizar una reticulación UV suficiente durante el proceso de impresión, se mezcló esta tinta de vidrio según la invención adicionalmente con el 5 % en peso de Irgacure 819[®]. Después de la impresión sobre un vidrio de ventana estándar con reticulación, se endureció posteriormente la impresión en vidrio usando una lámpara UV estándar durante 15 minutos a 250 °C.

Ejemplo 2:

- 20 A una tinta gráfica de color cian basada en acrilato no acuosa se añadió el 15 % en peso de una mezcla 1 : 1 : 0,5 : 0,2 de ortosilicato de tetraetilo, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano. Como regulador de la viscosidad se añadió el 15 % en peso de una mezcla 1 : 1 de poli(propilenglicol)diacrilato y polipropilenglicol de alto peso molecular. Para garantizar una reticulación suficiente en la etapa de endurecimiento/endurecimiento posterior térmico, se mezcló esta tinta de vidrio según la invención adicionalmente con el 5 % en peso de azobisisobutironitrilo. Después de la impresión sobre vidrio de ventana estándar se endureció posteriormente durante 10 minutos a 200 °C.

25 **Ejemplo 3:**

- A una tinta gráfica blanca basada en acrilato, no acuosa, endurecible con radiación UV se añadió el 8 % en peso de una mezcla 1: 1 : 0,5 : 0,2 de ortosilicato de tetraetilo, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano. Como regulador de la viscosidad se añadió el 15 % en peso de una mezcla 1 : 1 de poli(propilenglicol)diacrilato y polipropilenglicol de alto peso molecular. Después de la impresión sobre un vidrio de ventana estándar con reticulación, se endureció posteriormente la impresión en vidrio usando una lámpara UV estándar durante 10 minutos a 250 °C.

Ejemplo 4:

- 35 A una tinta gráfica amarilla basada en acrilato, no acuosa, endurecible con radiación UV se añadió el 25 % en peso de una mezcla 1: 1 : 0,5 : 0,2 de ortosilicato de tetraetilo, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano. Como regulador de la viscosidad se añadió el 15 % en peso de una mezcla 1 : 1 de triacrilato de trimetilolpropano y tetraacrilato de di(trimetilolpropano). Para garantizar una reticulación UV suficiente durante el proceso de impresión, se mezcló esta tinta de vidrio según la invención adicionalmente con el 5 % en peso de Irgacure 819[®]. Después de la impresión sobre un vidrio de ventana estándar con reticulación, se endureció posteriormente la impresión en vidrio usando una lámpara UV estándar durante 3 minutos a 250 °C.

Ejemplo 5:

- 45 A una tinta gráfica de color magenta basada en acrilato no acuosa se añadieron el 20 % en peso de una mezcla 1 : 1 : 0,5 : 0,2 de ortosilicato de tetraetilo, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano. Como regulador de la viscosidad se añadió el 15 % en peso de una mezcla 1 : 1 de triacrilato de trimetilolpropano y tetraacrilato de di(trimetilolpropano). Para garantizar una reticulación suficiente en la etapa de endurecimiento/endurecimiento posterior térmico, se mezcló esta tinta de vidrio según la invención adicionalmente con el 5 % en peso de 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo). Después de la impresión sobre vidrio de ventana estándar se endureció posteriormente durante 10 minutos a 200 °C.

Ejemplo 6:

- 50 A una tinta gráfica negra basada en acrilato, no acuosa, endurecible con radiación UV se añadió el 10 % en peso de una mezcla 1: 1 : 0,5 : 0,2 de ortosilicato de tetraetilo, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano. Como regulador de la viscosidad se añadió el 5 % en peso de una mezcla 1 : 1 de poliisopreno-injerto-éster metílico del ácido maleico, poli(metilviniléter-alt-éster monobutílico del ácido maleico). Para garantizar una reticulación UV suficiente durante el proceso de impresión, se mezcló esta tinta de vidrio según la invención adicionalmente con el 5 % en peso de Irgacure 819[®]. Después de la

impresión sobre un vidrio de ventana estándar con reticulación, se endureció posteriormente la impresión en vidrio usando una lámpara UV estándar durante 15 minutos a 250 °C.

A las formulaciones de los ejemplos se les añadió una tinta obtenida comercialmente.

5 La proporción del aditivo que contiene silano fue, a este respecto, para el ejemplo 1 del 10 % en peso, para el ejemplo 2 del 15 % en peso, para el ejemplo 3 del 8 % en peso, para el ejemplo 4 del 25 % en peso, para el ejemplo 5 del 20 % en peso y para el ejemplo 6 del 10 % en peso.

10 Estas formulaciones de tintas se aplicaron sobre un vidrio comercial con una impresora de chorro de tinta obtenida comercialmente y se fijaron por medio de luz UV (véanse los ejemplos 1, 3, 4 y 6). En el caso de mezclas de tintas con iniciadores térmicos (véase el ejemplo 2 y el 5) puede suprimirse una fijación UV y realizar un endurecimiento total en la etapa de postratamiento térmico.

La resistencia al rayado de la impresión en vidrio se analizó mediante el ensayo de corte reticular o el ensayo de cinta adhesiva, determinándose una adherencia y una resistencia al rayado sobresaliente para todas las muestras impresas.

15 En el marco de la invención existe la posibilidad de que el aditivo se mezcle previamente a su incorporación a la tinta o de que se añadan a la tinta los componentes por separado.

Para aumentar el grado de reticulación existe la posibilidad de que se incorporen iniciadores a la tinta, en particular iniciadores UV o térmicos, tal como se ha indicado anteriormente.

En el caso de la adición de al menos un iniciador térmico, puede realizarse un postratamiento a una temperatura de entre 100 °C y 250 °C, en particular durante un periodo de entre 30 segundos y 15 minutos.

20 En el caso de que se use un iniciador UV, después de la impresión se lleva a cabo una irradiación con luz UV, en particular durante un periodo de entre 1 segundo y 10 segundos.

También existe la posibilidad de añadir tanto un iniciador térmico como también uno UV.

La proporción del al menos un iniciador en la tinta puede ser de entre el 0,5 % en peso y el 25 % en peso.

25 Se repitió para ello el ejemplo 1 con Irgacure 819[®] como iniciador y las mediciones se llevaron a cabo correspondientemente con los datos anteriores. Se determinó a este respecto que por debajo del 0,5 % en peso aparece una reticulación insuficiente, mientras que para cantidades de iniciador superiores al 25 % en peso, en particular el 10 % en peso, no se produce ninguna mejora digna de mención del grado de reticulación.

30 Durante la impresión de al menos un color puede realizarse una fijación de las gotas de tinta mediante luz UV o fijación térmica. En caso de una fijación previa suficiente (por ejemplo mediante fijación UV o térmica) de las gotas de tinta es posible la impresión simultánea de varios colores.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Aditivo promotor de la adherencia para una tinta para la impresión de vidrio que comprende un silano con un grupo ácido metacrílico y al menos un reticulante a base de un éster orgánico del ácido o-silícico, **caracterizado porque** contiene otros dos silanos que presentan como grupos funcionales un grupo epóxido y un grupo amino, estando seleccionada la relación de cantidades de estos silanos con los grupos epóxido, los grupos amino o los grupos ácido metacrílico de un intervalo de 1 : 0,1 : 50 a 1 : 1 : 1.
- 2.** Aditivo según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el éster del ácido o-silícico está seleccionado de un grupo de compuestos de la fórmula general $\text{SiO}_4\text{R}^u\text{R}^v\text{R}^w\text{R}^x$, estando formados R^v , R^w , R^x respectivamente por H o un grupo $\text{C}_1\text{-C}_8$ y siendo R^u un grupo $\text{C}_1\text{-C}_8$.
- 10 **3.** Aditivo según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la proporción del éster del ácido o-silícico está seleccionada de un intervalo con un límite inferior del 1 % en peso y un límite superior del 90 % en peso.
- 4.** Aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** una parte del éster del ácido o-silícico está reemplazada por un polímero orgánico o sus precursores monoméricos.
- 15 **5.** Aditivo según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el polímero orgánico está seleccionado de un grupo que comprende acrilatos, siliconas, poliuretanos, resinas poliamídicas, resinas poliimídicas.
- 6.** Aditivo según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado porque** la proporción del polímero orgánico está seleccionada de un intervalo con un límite inferior del 0,5 % en peso y un límite superior del 50 % en peso.
- 7.** Aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el grupo funcional está dispuesto en el silano de forma terminal.
- 20 **8.** Aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** los silanos esán formados por 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.
- 9.** Aditivo según la reivindicación 1 a 8, **caracterizado porque** la proporción de los silanos está seleccionada de un intervalo con un límite inferior del 1 % en peso y un límite superior del 80 % en peso.
- 25 **10.** Aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** contiene al menos un iniciador UV y/o un iniciador térmico.
- 11.** Aditivo según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el al menos un iniciador está presente en una proporción que está seleccionada de un intervalo con un límite inferior del 0,5 % en peso y un límite superior del 25 % en peso.
- 12.** Aditivo según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** contiene al menos un tensioactivo.
- 30 **13.** Aditivo según la reivindicación 12, **caracterizado porque** la proporción del tensioactivo está seleccionada de un intervalo con un límite inferior del 0,5 % en peso y un límite superior del 50 % en peso.
- 14.** Tinta que comprende al menos un disolvente, un aglutinante y un pigmento, **caracterizada porque** contiene un aditivo según una de las reivindicaciones anteriores.
- 35 **15.** Tinta según la reivindicación 14, **caracterizada porque** el aditivo está presente en una proporción que está seleccionada de un intervalo con un límite inferior del 5 % en peso y un límite superior del 70 % en peso.
- 16.** Tinta según la reivindicación 14 ó 15, **caracterizada porque** contiene al menos un regulador de la viscosidad, estando seleccionada una relación de cantidades de la cantidad total del regulador de la viscosidad con respecto a la cantidad de aditivo de un intervalo con un límite inferior de 0,5 : 1 y un límite superior de 10 : 1.
- 40 **17.** Procedimiento para imprimir una superficie de un vidrio con una impresora de chorro de tinta, aplicándose la tinta en forma de gotitas sobre la superficie del vidrio, **caracterizado porque** se usa una tinta según la reivindicación 14 a 16.
- 18.** Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado porque** la tinta, después de su aplicación sobre la superficie del vidrio, se fija o se endurece térmicamente y/o mediante radiación UV.
- 45 **19.** Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado porque** el endurecimiento térmico posterior se lleva a cabo durante un periodo que está seleccionado de un intervalo con un límite inferior de 30 segundos y un límite superior de 15 minutos.
- 20.** Procedimiento según la reivindicación 18 ó 19, **caracterizado porque** el endurecimiento térmico posterior se lleva a cabo a una temperatura que está seleccionada de un intervalo con un límite inferior de 100 °C y un límite superior de 250 °C.

21. Uso de un aditivo como agregado a una tinta para la impresión por chorro de tinta, **caracterizado porque** el aditivo está constituido según una de las reivindicaciones 1 a 13.