

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 267**

21 Número de solicitud: 201230602

51 Int. Cl.:
C09D 11/00 (2006.01)
B41M 1/34 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **24.04.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **14.08.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
14.08.2012

71 Solicitante/s:
Esmalglass, SAU
Ctra. CV-20 km 2.3 - Apto. 194
12540 VILLARREAL, Castellón, ES

72 Inventor/es:
Aparisi Ventura, Juan Francisco ;
Martínez Borrás, Natalia ;
Blasco Fuentes, Antonio ;
Bagán Vargas, Vicente y
Fernandez Valenzuela, Jesús

74 Agente/Representante:
Temiño Cenicerros, Ignacio

54 Título: **TINTA ESMALTE DIGITAL**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a una tinta esmalte digital, al método de preparación de la misma y al uso de la tinta esmalte digital para el recubrimiento funcional y/o decorativo de material cerámico y/o metálico.

ES 2 386 267 A1

DESCRIPCION

TINTA ESMALTE DIGITAL**Campo de la invención**

La presente invención se encuadra en general en el campo de los esmaltes y en concreto se refiere a una tinta esmalte digital de alta descarga.

5 Estado de la técnica

En cerámica, los esmaltes aportan al producto final, entre muchas cosas, un recubrimiento impermeable sin porosidad, acabados estéticos (brillo, mate, satinado...), coloración (fondo), una interfaz opaca homogénea sobre el soporte de arcilla para la decoración por serigrafía, la propia decoración (diseño por serigrafía) y efecto (lustre, metalizado...), y también resistencia a la abrasión de la decoración superficial.

10 La forma más habitual de aplicar industrialmente esmaltes cerámicos se hace a temperatura ambiente mediante cortina con campana o técnicas analógicas por contacto como serigrafías planas o rotativas, el huecograbado y la flexografía.

15 Generalmente, el mismo fabricante de revestimiento cerámico se prepara los esmaltes por simple mezclado a partir de esmaltes secos en polvo, pigmentos cerámicos en polvo, vehículos serigráficos y agua. En estos casos, se utilizan tintas cuyo comportamiento reológico es claramente pseudo-plástico, más o menos pronunciado en función del proceso de aplicación pero necesario para controlar la sedimentación de las partículas sólidas, también se caracterizan por valores de viscosidad medios superiores a 600cP a altos gradientes de cizalla y valores de tensión superficial superiores a los 35mN/m.

20 En general, en cerámica es habitual aplicar una capa de esmalte con partículas sólidas de un tamaño medio de varias micras y un tamaño máximo (d_{100}) de al menos 45 micras, con una cobertura de 1kg/m² aproximadamente de esmalte.

25 En los últimos años, la tecnología inkjet ha demostrado ser una alternativa viable para aplicar materiales muy diversos sin contacto sobre una amplia variedad de soportes. Desde el año 2005, la tecnología inkjetDropOnDemand(DOD) permite aplicar tintas coloreadas pigmentadas para la decoración industrial de revestimiento cerámico. Desde entonces, y sobre todo en los últimos 3 años, el inkjet cerámico va sustituyendo las serigrafías convencionales con pantallas planas y rotativas con rodillos de silicona.

Las tintas coloreadas pigmentadas cerámicas no contienen esmalte, además son de tipo "ready to use" en base apolar o de baja polaridad y deben cumplir unas especificaciones muy estrictas dentro de unos rangos lo más estrechos posibles.

30 Los valores de viscosidad a la temperatura de trabajo de los cabezales de impresión inkjet, entre 35 y 55°C, no suelen superar los 20cP a gradientes de cizalla superiores a los 1000/s, además los valores de tensión superficial también son bajos con valores entorno a los 30mN/m. Debido al pequeño y limitado diámetro de las boquillas de los cabezales inkjet DOD, la mayoría inferior a 50 µm, el tamaño de partículas de la parte sólida no debe superar 0,5 µm.

35 Las maneras más comunes de integrar las tintas coloreadas pigmentadas cerámicas en el proceso de decoración industrial de soportes arcillosos prensados, antes del tratamiento térmico entre 500 y 1300°C, son o bien sobre una base esmaltada, o bien sobre el engobe de la base o directamente sobre la base coloreada en masa y posteriormente aplicando una fina capa de esmalte como protección al desgaste. Los engobes, esmaltes y protecciones se siguen aplicando con los métodos convencionales (campana y discos mayoritariamente) debido a que no existen todavía técnicas alternativas viables industrialmente y más económicas.

40 Sin embargo, la cerámica no es solo color o gráfica, es también un juego de materias, de contrastes, de tactos, de brillos, de texturas, que le aporta esa diferenciación respecto a otros revestimientos. En Esmalglass-itaca grupo, *Esmaltes Digitales para un proceso de esmaltación y decoración totalmente digital*, Bol.Soc.Esp. Ceram. Vid. Vol 50.2, marzo-abril 2011, pp. XXIII-XXVI se describen esmaltes en base aceite "ready to use" que se pueden aplicar con cabezales inkjet DOD utilizados en cerámica (Seiko, Xaar, Dimatix por ejemplo), y que permiten decorar y esmaltar simultáneamente e incluso de forma sincronizada y así poder aportar efectos matéricos a la decoración cerámica con todas las ventajas de los sistemas digitales.

45 No obstante, la cantidad aplicada es habitualmente entorno a los 10g/m² por cabezal DOD y el contenido en sólidos está limitado por los requisitos reológicos. Todo esto junto con el reducido tamaño de partículas, en la escala nanométrica, solo permite obtener una capa delgada de material cuyo rendimiento cerámico requiere nuevos y exclusivos desarrollos de esmaltes. La aplicación de esmaltes con estas características es adecuada para obtener efectos decorativos estéticos, comparables pero todavía limitados respecto a los esmaltes convencionales, pero en ningún caso la superposición de capas finas hasta obtener una capa gruesa resulta viable para un proceso industrial.

55 Llegado a este punto, todavía falta por llenar un vacío entre las técnicas convencionales e inkjet para producir industrialmente un azulejo íntegramente con tecnología digital, extendiendo al resto de materiales cerámicos las

5 mismas y numerosas ventajas que ofrece la digitalización para el color y la gráfica. Dicho hueco corresponde concretamente a poder aplicar digitalmente, con todas las ventajas de flexibilidad y versatilidad reconocidas de la tecnología inkjet, altas descargas de esmalte que superen los 100g/m² de una sola pasada con la productividad industrial actual y con un coste lo suficientemente bajo para que el azulejo acabado sea competitivo en el mercado cerámico.

La aplicación de altos gramajes de esmaltes debe permitir obtener no solo efectos estéticos decorativos (brillo sobre mate y viceversa, satinados, lustres, metalizados etc...) y capas gruesas para efectos de espesados idénticos a los obtenidos con serigrafías de pantallas planas o de rodillos de silicona, pero también infinidad de relieves que sólo se obtienen actualmente con los moldes de prensa.

10 Todo esto, que no se puede alcanzar con la tecnología inkjet DOD por sus limitaciones técnicas o económicas, permitiría aprovechar las enormes ventajas que aporta la tecnología digital al sector cerámico para poder aplicar materia y así completar una línea de esmaltación completamente digital con la que se conseguiría una gran innovación de proceso industrial.

15 Finalmente, debido a los importantes gramajes a aplicar, al menos diez veces superior al de las tintas coloreadas, los esmaltes digitales y su correspondiente proceso de fabricación deben de ser muy competitivos para su uso industrial. Además debido a estos altos gramajes, la descomposición del solvente (o mezcla de éstos) a las temperaturas de cocción cerámicas (entre 500-1300°C) ha de ser buena, para que no se produzcan defectos de "pinchado", "corazón negro", etc, producidos por una mala desgasificación (tal y como sucede con los sistemas de oleofinas actuales de las tintas DOD).

20 Recientemente se han desarrollado otras tecnologías digitales alternativas, de amplio espectro de aplicación, que permiten depositar materiales en cantidad suficiente, en la escala de kg/m², para obtener recubrimientos comparables a los obtenidos con tecnologías convencionales pero con todas las ventajas productivas que aporta la tecnología digital aunque sin la alta definición de la inkjet (alta resolución con tamaño de punto pequeño). Dichas tecnologías están descritas en las solicitudes de patente: WO99/46126, WO2006/027212 y EP2085225
25 por ejemplo, en la cuales se entiende que se podrían aplicar las mismas tintas que para sistemas convencionales o simplemente diluirlas con un médium.

No obstante, concretamente en el caso de la cerámica, no se obtienen resultados óptimos al utilizar esmaltes tradicionales, solo con tintas de esmaltes digitales de Alta Descarga cuyas propiedades son diferentes se consiguen buenas aplicaciones, y por lo tanto hacen el objeto de la presente solicitud de patente. Las principales
30 propiedades como reología, viscosidad y tamaño de partícula, así como el uso de un medio polar acuoso constituyen la innovación que se presenta.

Existe pues la necesidad de una tinta esmalte que solucione los problemas mencionados anteriormente:

- Granulometría, reología y viscosidades adecuadas.
- Alta descarga con costes competitivos y sin problemas de desgasificación.

35 **Descripción de la invención**

Asi pues en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una tinta esmalte digital (de ahora en adelante, tinta esmalte de la presente invención) que comprende una parte sólida compuesta por materiales orgánicos y/o inorgánicos dispersa en una parte líquida polar y/o acuosa caracterizada porque:

- 40 1) la parte sólida está comprendida entre un 10-70% del peso total de la tinta, el tamaño de partícula sólida es menor a 40 µm y está compuesta por:
- al menos un material fundente, una materia prima cerámica o frita
 - al menos un anti-sedimentante
- 45 2) la parte líquida comprende:
- agua en un porcentaje de al menos 5% del total del peso de la tinta,
 - al menos un 5% del total del peso de uno o más solventes polares no acuosos
 - aditivos

50 En un aspecto más en particular de la invención, el material fundente, materia prima cerámica o frita de la tinta esmalte de la presente invención es al menos un elemento seleccionado de entre fritas, arenas, feldspatos, alúminas, arcillas, silicato de zirconio, óxido de zinc, dolomita, calcita, caolín, cuarzo, sílice, carbonato de bario, wollastonita, oxido de estaño, nefelina, oxido de bismuto, colemanita, carbonato de calcio, óxido de cerio, óxido de cobalto, óxido de cobre, oxido de hierro, fosfato de aluminio, carbonato de hierro, oxido de manganeso, fluoruro sódico, óxido de cromo, carbonato de estroncio, carbonato de litio, espodumeno, talco, óxido de
55 magnesio, cristobalita, rutilo, anatasa, o mezcla de los mismos.

En un aspecto más en particular de la invención, el material anti-sedimentante de la tinta esmalte de la presente invención es seleccionado de entre el negro de humo, arcilla, caolín, silicato de aluminio, carboximetilcelulosa, bentonita, óxido e hidróxido coloidal de magnesio, calcio, estroncio, bario, wolframio, zinc, aluminio, silicio, estaño y antimonio.

- 5 En un aspecto más en particular, la tinta esmalte de la presente invención comprende un pigmento cerámico seleccionado de entre óxidos colorantes naturales y/o sintéticos.

10 En un aspecto más en particular de la presente invención, los solventes polares no acuosos de la tinta esmalte de la presente invención son seleccionados de entre alcoholes, alcoholes grasos alifáticos, glicoles, poliglicoles, ésteres de glicoles, éteres de glicoles, fenoles, alquilfenoles, ácidos grasos, alcoholes terpénicos, aceites terpénicos, y copolímeros de la vinilpirrolidona, preferentemente, los solventes polares no acuosos de la tinta esmalte de la presente invención son los glicoles y la glicerina.

En un aspecto más en particular de la presente invención, los aditivos de la tinta esmalte de la presente invención son seleccionados de entre los dispersantes, modificadores reológicos, surfactantes, antiespumantes, tampón para controlar el pH, bactericidas, fungicidas, conservantes.

- 15 En un aspecto más en particular, la tinta esmalte de la presente invención tiene una viscosidad comprendida entre 20-70 cP a la temperatura de trabajo.

En un aspecto más en particular, la tinta esmalte de la presente invención tiene un pH comprendido entre 5-12.

9. Tinta esmalte digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizada porque tiene una tensión superficial a temperatura ambiente mayor de 30 mN/m.

- 20 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método para la preparación de la tinta esmalte digital de la presente invención que comprende los siguientes pasos:

- a) mezcla de las materias primas sólidas,
- b) introducción en el molino de los sólidos de la etapa a) junto con parte del agua, solventes y aditivos.
- c) molienda,
- 25 d) control del tamaño de la partícula para cerciorarse de la obtención de la distribución granulométrica adecuada,
- e) adición del resto del agua, solventes y aditivos líquidos,
- f) descarga del molino con tamizado y filtrado,
- g) control y ajuste de la viscosidad,

- 30 En un aspecto más en particular, el paso c) se realiza durante un tiempo comprendido entre 5-15 horas.

En un aspecto más en particular, el paso d) se realiza mediante difracción de rayos láser en vía húmeda.

En un aspecto más en particular, el tamizado de la etapa f) se realiza a 80 μm y el filtrado a 40 μm .

En un aspecto más en particular, el ajuste de la viscosidad se realiza mediante agua y/o aditivos.

En un aspecto más en particular, la molienda del paso c) es en molino de bolas.

- 35 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso de la tinta esmalte de la presente invención para el recubrimiento funcional y/o decorativo de material cerámico y/o metálico. En un aspecto más en particular de la presente invención, el recubrimiento del material cerámico y/o metálico se realiza mediante un sistema digital de tinta.

Descripción detallada de la invención

- 40 Los esmaltes digitales de Alta Descarga de la presente invención aplicable a la decoración industrial, se caracterizan por el hecho de que la composición contiene una parte sólida formada por materiales inorgánicos y orgánicos y una parte líquida polar y/o acuosa que están homogeneizadas, y que una vez se ha aplicado sobre el soporte cerámico se cuece a temperaturas comprendidas entre 500°C y 1300°C.

- 45 El aspecto cerámico con el que dotan las tintas de la presente invención a los productos cerámicos no sólo se limitan al hecho de colorear la superficie cerámica o el esmalte sobre el que se aplican, sino que le da un acabado (brillo, maticidad, rugosidad, lustre, metalizado, relieve, etc) que hasta ahora no proporcionan las tintas de inyección.

En cuanto a la formulación del esmalte digital Alta Descarga, la principal diferencia respecto a las tintas cerámicas de inyección actuales es el uso de agua en su formulación. Si bien la parte líquida también va a tener

algún otro tipo de solventes polares y/o aditivos, el agua va a formar parte de los esmaltes digitales, y por lo tanto más respetuosos con el medio ambiente, en porcentajes superiores al 5% del total del peso de la tinta.

El componente polar no acuoso de la tinta es una mezcla de uno o más compuestos elegidos entre alcoholes grasos alifáticos, glicoles, poliglicoles, ésteres de glicoles, éteres de glicoles, fenoles, alquilfenoles, ácidos grasos, alcoholes terpénicos, aceites terpénicos, y copolímeros de la vinilpirrolidona. El componente polar no acuoso va a formar parte de la tinta en porcentajes superiores al 5% del peso total.

Para la formulación de la parte sólida se van a emplear las materias primas que se vienen utilizando en la actualidad para la formulación de esmaltes cerámicos que se aplican con técnicas tradicionales como son: fritas, arenas, feldspatos, alúminas, arcillas, silicato de zirconio, óxido de zinc, dolomita, calcita, arcilla, caolín, etc); junto con materiales que actúen como antisedimentantes: negro de humo, arcilla, caolín, silicato de aluminio, carboximetilcelulosa, bentonita, óxido e hidróxido coloidal de magnesio, calcio, estroncio, bario, wolframio, zinc, aluminio, silicio, estaño y antimonio. La parte sólida de los esmaltes digitales representa entre un 10% y un 70% en peso, preferiblemente entre un 20% y un 50% en peso en función del efecto cerámico y matérico requerido. Es lógico que cuando más espesor de capa sea necesario, mayor deberá ser el contenido en sólidos y el gramaje aplicado.

Cuando la tinta sea coloreada se emplearán pigmentos cerámicos mezcla de uno o más componentes elegidos entre óxidos colorantes naturales o sintéticos convencionales.

El tamaño de partículas de los esmaltes digitales de Alta Descarga de la presente invención es mayor que el de las tintas cerámicas coloreadas de inyección actuales, el cual es sub-micrónico, pero mucho más fino que las aplicaciones tradicionales, que tienen un d_{100} de 45 μm o superior. Por lo tanto, una etapa de molienda, en vía húmeda o seca aunque preferiblemente en vía húmeda, es necesaria para la preparación del esmalte digital de alta descarga. El tamaño más grueso dentro de una distribución granulométrica de partículas (d_{100} , el 100% de las partículas está por debajo de ese valor) es de 5 a 40 μm y el tamaño por debajo del cual está el 90% en volumen de las partículas es de 3 a 11 μm , además la distribución granulométrica debe ser lo más estrecha posible. Respecto a las tintas y esmaltes inkjet para cabezales DOD, el tamaño más grueso va a permitir un notable ahorro energético y económico en la etapa de molienda de la dispersión de sólidos y favorecerá por tanto la expansión de la técnica.

Se pueden utilizar aditivos como dispersantes, modificadores reológicos, surfactantes, antiespumantes, tampón para controlar el pH, bactericidas, fungicidas etc... habitualmente utilizados en la preparación de cualquier tinta o esmalte.

Además, tanto el proceso de fabricación como la composición química de los esmaltes digitales de Alta descarga resultan económicamente comparables a las tintas convencionales y totalmente viables para la aplicación digital a escala industrial, además de poder respetar mejor el medio ambiente. No obstante, la principal característica de los esmaltes digitales de Alta Descarga está en sus propiedades físicas, como viscosidad superior a 20cP a la temperatura de aplicación y tensión superficial superior a 30 mN/m, como se detalla a continuación.

Las propiedades físicas óptimas y características de los esmaltes digitales Alta Descarga son:

- Distribución de tamaños de partículas cerámicas (% en volumen): $0,9 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 4,5 \mu\text{m}$, $3\mu\text{m} \leq d_{90} \leq 11 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m} \leq d_{100} \leq 40\mu\text{m}$
- Viscosidad a la temperatura de aplicación (20-40 °C): de 20 a 70 cP
- Comportamiento reológico: ligeramente pseudoplástico.
- Tensión superficial a temperatura ambiente $\geq 30 \text{ mN/m}$
- Densidad a 20°C $\geq 1\text{g/ml}$
- Contenido en sólidos: entre 10 y 70 % en peso, preferiblemente entre 20 y 50 % en peso
- pH: entre 5 y 12
- Sin sedimentación dura y fácilmente redispersable
- Totalmente miscible con agua
- Totalmente compatibles con los materiales del sistema de impresión digital.

Estos esmaltes digitales de Alta Descarga pueden ser utilizados en los cabezales de impresión digital, descritos en la patente EP2085225A2 y diseñados para la decoración de productos cerámicos. También se pueden utilizar en cualquier tipo de cabezal, como en los descritos en WO99/46126 y WO2006/027212, o que admita el uso de tintas polares y/o acuosas con las propiedades físicas mencionadas anteriormente. Por otra parte, también están especialmente formuladas para ser aplicadas sobre soportes porosos que puedan absorber la parte líquida de las tintas y para que desarrollen el efecto cerámico deseado cuando se cuecen entre 500 y 1300°C. No obstante,

también se pueden adecuar para aplicar sobre soportes no porosos, como el vidrio y el metal, incorporando un fijador orgánico o un solvente(s) volátil por debajo de 100°C para que el esmalte digital se seque rápidamente antes del tratamiento térmico (500 a 800°C).

5 Estas propiedades no se pueden obtener por simple mezcla de productos cerámicos habituales ni por simple dilución de una tinta serigráfica cerámica convencional debido a que se tendría que reducir considerablemente el contenido en sólidos y por lo tanto se perdería el efecto de espesado y además la suspensión sería inestable durante la aplicación debido al grueso tamaño de partículas. Por otra parte, las propiedades físicas óptimas de los esmaltes digitales tampoco serían adecuadas para una aplicación convencional por la baja viscosidad y la baja pseudo-plasticidad.

10 Como con las tintas pigmentadas cerámicas inkjet, las tintas esmaltes digitales son “ready to use”, por las numerosas ventajas para el usuario final, pero en base polar totalmente compatible con agua para una fácil limpieza del sistema de aplicación digital.

Los esmaltes digitales pueden ser coloreados o no con pigmentos cerámicos en función de los requisitos de la aplicación.

15 Los esmaltes digitales de Alta Descarga de la presente invención no solo tienen unas prestaciones óptimas en el sistema de impresión sino que también pueden ser depositados con gramajes de entre 10g/m² y 3kg/m² por lo tanto permiten obtener capas gruesas con el perfecto desarrollo del aspecto cerámico necesario después de los ciclos de cocción a altas temperaturas entre 500 y 1300°C.

Ejemplo 1: Tinta esmalte digital

20 La tabla 1 muestra distintos ejemplos de tinta esmalte digital de la presente invención

MATERIAS PRIMAS	ESMALTES (%)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Frita	6	10	8	10	10	10	6	6
Caolín	2	3	6	2.8	3	2.8	4	4
Feldespató sódico	8	14.2	10.6				8.4	8.4
Cuarzo	18.4	8.6	12.2	8		8	9.2	9.2
Silicato de Zr micronizado de 5 µm	2.0				12			
Alumina	3.6	4.2	3.2				3.2	3.2
Wollastonita				8		8	9.2	9.2
Feldespató Potásico				7.6		7.6		
Dolomita				3.6		3.6		
Oxido de estaño					15			
AGUA	32.3	38.3	20.7	32.58	20.45	5	32.46	52.38
Monoetilenglicol	25.4		37.0	25.0	37.0	52.5		
Dietilenglicol							25	
Glicerina		19						5
Antiespumante	2	2	2	2	2	2	2	2
Dispersante	0.2	0.6	0,2	0.3	0.4	0,4	0.4	0.4
Carboximetilcelulosa	0.08	0.08	0,08	0.1	0.13	0.08	0.12	0.2
Bactericida	0.02	0.02	0,02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

Tabla 1: tinta esmalte digital

25 La tabla 2 muestra las propiedades físicas de las tintas de la presente invención

Propiedades físicas	Esmalte 1	Esmalte 2	Esmalte 3	Esmalte 4	Esmalte 5	Esmalte 6	Esmalte 7	Esmalte 8
CS (%)	40	40	40	40	40	40	40	40
D50 (µm)	2.7	2.5	2.6	2.6	1.1	2.5	2.6	2.8
D90 (µm)	8.1	7.5	7.8	7.6	4.2	7.6	8.0	8.5
D100 (µm)	20.6	20.6	20.6	20.6	17.4	20.6	20.6	24.6

Densidad (20°C)(g/cm ³)	1.44	1.43	1.43	1.42	1.56	1.45	1.42	1.38
Vis (20°C) (cP)	31.0	34.0		27.0			42.3	26.0
Vis (35°C) (cP)			35.0		34.6	66		
Tensión Superficial (mN/m) (25°C)	38	40	36	38	36	38	36	38

Tabla 2: propiedades físicas de las tintas de la presente invención

Ejemplo 2: procedimiento de preparación de la tinta esmalte digital de la presente invención

El procedimiento general de preparación de la tinta esmalte digital de la presente invención comprendió los siguientes pasos:

5

- Mezcla de las materias primas sólidas.
- Introducción en el molino de los sólidos con toda o parte del agua y todo o parte del resto de componentes líquidos del esmalte digital (solventes y aditivos líquidos).
- Molienda en molino de bolas durante un tiempo comprendido entre 5-15 h, con una carga de bolas cuya distribución de tamaño es específica para obtener el tamaño de partícula deseado.
- Control del tamaño de partícula midiéndolo mediante un equipo de difracción de rayos láser en vía húmeda, para verificar que se obtiene la distribución granulométrica adecuada.
- Adición del resto de agua y componentes líquidos (solventes y aditivos líquidos) que no se hayan introducido en molienda de inicio.

10

15

- Descarga del molino con un tamizado del material a 80 µm y posterior filtrado a 40µm para eliminar la posible existencia de partículas gruesas que pudieran producir obturaciones y dañar el cabezal con el que se va a esmaltar.
- Control de la viscosidad para verificar que tiene el valor óptimo de trabajo, que vendrá determinado por el cabezal con el que va a utilizarse. Ajuste de esta propiedad si fuera necesario mediante el uso de agua o aditivos.

20

En el caso concreto de la tinta esmalte 1 el proceso fue de la siguiente manera:

- Mezcla de la Frita, Caolín, Feldespato Sódico, Cuarzo, Silicato de Zirconio, Alumina, Dispersante, Carboximetilcelulosa.
- Introducción en el molino de los sólidos y agua (aproximadamente el 75% del agua total de la fórmula).
- Molienda hasta alcanzar un d90 ≈ 8 µm medido mediante laser en vía húmeda
- Adición del monoetilenglicol, del antiespumante, el bactericida y el agua restante.
- Descarga del molino con un tamizado del material a 80 µm y posterior filtrado a 40 µm.
- Verificación de que se había obtenido la viscosidad deseada, y ajuste de esta propiedad si fuera necesario mediante el uso de aditivos o agua.

25

30

REIVINDICACIONES

1. Tinta esmalte digital que comprende una parte sólida compuesta por materiales orgánicos y/o inorgánicos dispersa en una parte líquida polar y/o acuosa caracterizada porque:
 - la parte sólida está comprendida entre un 10-70% del peso total de la tinta, el tamaño de partícula sólida es menor a 40 µm y está compuesta por:
 - al menos un material fundente, una materia prima cerámica o frita
 - al menos un anti-sedimentante
 - la parte líquida comprende:
 - agua en un porcentaje de al menos 5% del total del peso de la tinta,
 - al menos un 5% del total del peso de uno o más solventes polares no acuosos
 - aditivos
2. Tinta esmalte digital según la reivindicación 1 donde el material fundente, materia prima cerámica o frita es al menos un elemento seleccionado de entre fritas, arenas, feldspatos, alúminas, arcillas, silicato de zirconio, óxido de zinc, dolomita, calcita, caolín, cuarzo, sílice, carbonato de bario, wollastonita, óxido de estaño, nefelina, óxido de bismuto, colemanita, carbonato de calcio, óxido de cerio, óxido de cobalto, óxido de cobre, óxido de hierro, fosfato de aluminio, carbonato de hierro, óxido de manganeso, fluoruro sódico, óxido de cromo, carbonato de estroncio, carbonato de litio, espodumeno, talco, óxido de magnesio, cristobalita, rutilo, anatasa, o mezcla de los mismos.
3. Tinta esmalte digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material anti-sedimentante es seleccionado de entre el negro de humo, arcilla, caolín, silicato de aluminio, carboximetilcelulosa, bentonita, óxido e hidróxido coloidal de magnesio, calcio, estroncio, bario, wolframio, zinc, aluminio, silicio, estaño y antimonio.
4. Tinta esmalte digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende un pigmento cerámico seleccionado de entre óxidos colorantes naturales y/o sintéticos.
5. Tinta esmalte digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los solventes polares no acuosos son seleccionados de entre alcoholes, alcoholes grasos alifáticos, glicoles, poliglicoles, ésteres de glicoles, éteres de glicoles, fenoles, alquifenoles, ácidos grasos, alcoholes terpénicos, aceites terpénicos, y copolímeros de la vinilpirrolidona.
6. Tinta esmalte digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los aditivos son seleccionados de entre los dispersantes, modificadores reológicos, surfactantes, antiespumantes, tampón para controlar el pH, bactericidas, fungicidas, conservantes.
7. Tinta esmalte digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizada porque tiene una viscosidad comprendida entre 20-70 cP a la temperatura de trabajo.
8. Tinta esmalte digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizada porque tiene un pH comprendido entre 5-12.
9. Tinta esmalte digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizada porque tiene una tensión superficial a temperatura ambiente mayor de 30 mN/m.
10. Método para la preparación de la tinta esmalte digital según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende los siguientes pasos:
 - a) mezcla de las materias primas sólidas,
 - b) introducción en el molino de los sólidos de la etapa a) junto con parte del agua, solventes y aditivos.
 - c) molienda,
 - d) control del tamaño de la partícula para cerciorarse de la obtención de la distribución granulométrica adecuada,
 - e) adición del resto del agua, solventes y aditivos líquidos,
 - f) descarga del molino con tamizado y filtrado,
 - g) control y ajuste de la viscosidad,
11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque el paso c) se realiza durante un tiempo comprendido entre 5-15 horas.

12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 10-11, caracterizado porque el paso d) se realiza mediante difracción de rayos láser en vía húmeda.
13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 10-12, caracterizado porque el tamizado de la etapa f) se realiza a 80 μm y el filtrado a 40 μm .
- 5 14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 10-13, caracterizado porque el ajuste de la viscosidad se realiza mediante agua y/o aditivos.
15. Uso de la tinta esmalte según cualquiera de las reivindicaciones 1-9 para el recubrimiento funcional y/o decorativo de material cerámico y/o metálico.
- 10 16. Uso según la reivindicación 15, donde el recubrimiento del material cerámico y/o metálico se realiza mediante un sistema digital de tinta.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201230602

②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.04.2012

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C09D11/00** (2006.01)
B41M1/34 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2384269 T3 (DIP TECH LTD ET AL.) 03/07/2012, página 5, líneas 39 - 65; página 6, líneas 1 - 15, 31- 59; página 8, líneas 5 - 15.	1-16
A	US 7803221 A1 (MAGDASSI ET AL.) 28/09/2010, columna 4, líneas 25-31, 60-68; columna 5, líneas 1-20, 40-55; columna 6, líneas 36 - 67; columna 7, líneas 1 - 46.	1-16
A	ES 2368108 T3 (METCO S R L) 14/11/2011, párrafo [0034].	1-16

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
16.07.2012

Examinador
V. Balmaseda Valencia

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, XPESP, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 16.07.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	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	ES 2384269 T3 (DIP TECH LTD et al.)	03.07.2012
D02	US 7803221 A1 (MAGDASSI et al.)	28.09.2010
D03	ES 2368108 T3 (METCO S R L)	14.11.2011

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 presente invención es una tinta esmalte digital que comprende una parte sólida compuesta por materiales orgánicos y/o inorgánicos dispersa en una parte líquida polar y/o acuosa.

El documento D01 divulga una composición de una tinta con un efecto comparable del grabado para imprimir sobre superficies cerámicas. Dicha composición comprende un vehículo líquido (éter monometílico de propilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, etc.), partículas submicrónicas con tamaños comprendidos entre 100nm-800nm de una frita de vidrio que contiene Bi y partículas de un óxido metálico (sílice, alúmina, ZnO, zirconio, etc.). Adicionalmente, dicha composición comprende un aglutinante de polímeros orgánicos, dispersante o/y agente humectante (página 5, líneas 39 - 65; página 6, líneas 1 - 15, 31- 59; página 8, líneas 5 - 15).

El documento D02 describe una tinta para superficies cerámicas con una viscosidad inferior a 50 cps que contiene partículas submicrónicas de pigmentos inorgánicos (partículas óxidos metálicos con tamaños comprendidos entre 0.17-0.25 micrómetros). Así mismo comprende una composición aglutinante que contiene fritas vítreas o nanopartículas de sílice, un agente dispersante o humectante, antiespumante, etc. (columna 4, líneas 25-31, 60-68; columna 5, líneas 1-20, 40-55; columna 6, líneas 36 - 67; columna 7, líneas 1 - 46.)

En el documento D03 se describen tintas para impresión digital sobre materiales cerámicos a base de disolvente que comprende una composición colorante a base de disolvente (A) que contiene 4-10% en peso de cobalto y destilados de petróleo hidrotratados como disolvente, una composición colorante a base de disolvente (B) que contiene 2,0 - 5,0% en peso de hierro y, opcionalmente, 2,0 - 4,0% en peso de circonio y destilados de petróleo hidrotratados como disolvente, una composición colorante a base de disolvente (C) que contiene 1,0 -3,0% en peso de cromo y una mezcla de destilados de petróleo hidrotratados y dietilenglicoldibutyleter como disolvente y una composición colorante a base de disolvente (D) que contiene 1,0-3,0% en peso de cobalto y 2,0-5,0% en peso de hierro u destilados de petróleo hidrotratados como disolvente (párrafo [0034]).

Ninguno de los documentos D01-D03 ni cualquier combinación relevante de los mismos describe una tinta esmalte digital que incluya agua en su formulación en porcentajes superiores al 5% resultando más respetuosa con el medio ambiente. Además, no sería obvio para un experto en la materia dicha formulación a partir de los documentos citados. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.