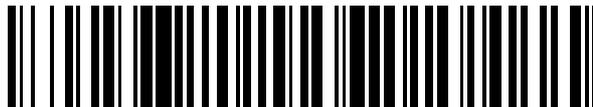


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 529**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00 (2014.01)

C09D 11/10 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2010 E 10707553 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2406333**

54 Título: **Composición de tinta para impresión por chorro desviado continuo, especialmente sobre vidrio húmedo**

30 Prioridad:

13.03.2009 FR 0951616
26.03.2009 US 163843 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.11.2014

73 Titular/es:

MARKEM-IMAJE HOLDING (100.0%)
9 rue Gaspard Monge
26500 Bourg-Les-Valence , FR

72 Inventor/es:

DE SAINT-ROMAIN, PIERRE

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 522 529 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

Composición de tinta para impresión por chorro desviado continuo, especialmente sobre vidrio húmedo

- 5 La invención se refiere a una composición de tinta para marcar soportes, sustratos y objetos de todo tipo, especialmente compuestos por vidrio, compuestos por material cerámico, compuestos por plástico o si no compuestos por metal, cuyas propiedades son particularmente adecuadas para la impresión o el marcaje por chorro líquido y muy particularmente para el marcaje por chorro de tinta desviado continuo de una variedad muy grande de soportes.
- 10 Esta composición de tinta es particularmente adecuada para marcar sustratos de vidrio o de plástico, especialmente botellas de vidrio o de plástico, en condiciones húmedas, teniendo que resistir el marcaje al frotamiento e inmersión en agua y pudiendo borrarse o retirarse sumergiendo en una disolución alcalina.
- 15 La impresión por chorro de tinta es una técnica bien conocida, que permite la impresión, el marcaje o la decoración de todo tipo de objetos, a alta velocidad y sin poner en contacto estos objetos con el dispositivo de impresión, con mensajes que pueden variarse a demanda, tales como códigos de barras, fechas de caducidad, etc., incluso sobre soportes no planos.
- 20 Los sistemas de impresión por chorro de tinta pueden dividirse en dos tipos principales: "gota a demanda" (DOD, *Drop on demand*) o "chorro continuo" (CJ, *Continuous jet*).
- Existe un interés más particular en la segunda técnica, más específicamente en la técnica de chorro desviado continuo.
- 25 La pulverización por chorro desviado continuo consiste en enviar tinta, a presión, al interior de una cavidad que contiene un cristal piezoeléctrico, de donde la tinta escapa a través de un orificio (boquilla) en forma de un chorro. El cristal piezoeléctrico, que vibra a una frecuencia dada, provoca alteraciones de presión en el chorro de tinta, que oscila y se divide gradualmente en gotitas esféricas. Un electrodo, colocado en la trayectoria del chorro, donde se divide, hace posible proporcionar a estas gotas una carga electrostática, si la tinta es conductora. Las gotas así cargadas se desvían en un campo eléctrico y permiten la impresión.
- 30 Las gotas que no se cargan, y por tanto no se desvían, se recuperan en un elemento de recogida de gotas, donde la tinta se aspira, luego se hace recircular al interior del circuito de tinta.
- 35 Este tipo de pulverización por chorro de tinta proporciona un marcaje sin contacto a alta velocidad de rendimiento sobre objetos que no son necesariamente planos y con la posibilidad de cambiar el mensaje a voluntad.
- 40 Las composiciones de tinta adecuadas para pulverización por chorro desviado continuo deben satisfacer un determinado número de criterios inherentes en esta técnica relacionados, entre otros, con la viscosidad, la conductividad eléctrica, la solubilidad en un disolvente para limpieza, la compatibilidad de los ingredientes, la correcta humectación de los soportes que van a marcarse, etc.
- 45 Además, un criterio particular e importante que deben satisfacer las composiciones de tinta que pueden pulverizarse por chorro desviado continuo se deriva, por un lado, del hecho de que el consumo de tinta es bajo cuando el número de caracteres impresos por mensaje es bajo y, por otro lado, del hecho de que el chorro es continuo y de que la tinta se recircula numerosas veces antes de pulverizarse. Por tanto, esta tinta está en contacto con el aire ambiental cuando se aspiran las gotas que no se desvían. Por tanto, puede hacerse que absorba humedad ambiental y/o que reaccione con oxígeno del aire, y por tanto puede modificarse. A pesar de esta situación, la tinta tendrá que conservar sus propiedades esenciales tanto durante el almacenamiento como durante su circulación en la impresora.
- 50 Finalmente, estas tintas deben secar rápidamente, deben poder pasar a través de la boquilla sin bloquearla, con una alta estabilidad de orientación del chorro mientras se permite al mismo tiempo una limpieza fácil del cabezal de impresión.
- 55 Los ingredientes que constituyen las tintas actuales, para el chorro de tinta del tipo de chorro desviado continuo, son productos orgánicos o minerales; son materias colorantes, tales como colorantes o pigmentos, resinas o aglutinantes, en uno o más disolvente(s) que es (son) más o menos volátil(es), o en agua, y opcionalmente una o más sal(es) de conductividad y también diversos aditivos.
- 60 Las materias colorantes se conocen como "colorantes o pigmentos" dependiendo de si son solubles o insolubles, respectivamente, en el disolvente usado.
- 65 Por tanto, los pigmentos, que son insolubles por naturaleza, se dispersan y pueden ser opacos o no opacos. Proporcionan a la tinta su color, su opacidad o propiedades ópticas específicas, tales como fluorescencia (véanse

las patentes o solicitudes de patente US-A-4153593, US-A-4756758, US-A-4880465, EP-A-0289141, US-A-5395432, GB-A-2298713). En determinados casos, los propios colorantes también proporcionan a la tinta conductividad suficiente para que no sea necesario añadir una sal de conductividad. En este caso se incluyen los colorantes conocidos con el nombre C.I. negro solvente 27, 29, 35 y 45.

5 El/los aglutinante(s) o resina(s) es (son) generalmente, en su mayor parte, un (o más) compuesto(s) sólido(s) y polimérico(s) y la elección del/de los mismo(s) la dicta su solubilidad en los disolventes seleccionados y su compatibilidad con los colorantes y los otros aditivos, pero también y especialmente en función de las propiedades que proporciona(n) a la película de tinta, una vez seca (véanse las patentes o solicitudes de patente US-A-4834799, GB-A-2286402, US-A-5594044, US-A-5316575, WO-A-96/23844, WO-A-95/29287).

10 Su función primaria es proporcionar a la tinta adhesión al máximo número de soportes o a soportes específicos, por ejemplo soportes no porosos. También hacen posible proporcionar a la tinta una viscosidad adecuada para la formación de las gotas a partir del chorro y proporcionan a la tinta, o mejor dicho al marcaje obtenido, la mayor parte de sus propiedades de resistencia a ataques físicos y/o químicos.

15 El disolvente de estas tintas está constituido, lo más a menudo, por una mezcla que comprende, por un lado, una cantidad predominante de disolventes volátiles y no muy viscosos, con el fin de hacer posible que los marcajes sequen muy rápidamente y que se ajuste la viscosidad al valor deseado, por ejemplo desde 2 hasta 10 mPa.s y, por otro lado, disolventes más viscosos y menos volátiles que secan más lentamente, en menor cantidad, con el fin de impedir que la tinta se seque en la boquilla cuando la máquina de impresión está parada (véanse las patentes o solicitudes de patente US-A-4155767, WO-A-9214794, WO-A-9214795 y US-A-4260531).

20 Los disolventes volátiles usados lo más a menudo son alcoholes, cetonas o ésteres de bajo peso molecular, tal como se indica en las patentes US-A-4567213 y US-A-5637139. Entre estos disolventes, pueden mencionarse esencialmente metanol, etanol, 1-propanol y 2-propanol, acetona, metil etil cetona ("MEK"), metil isobutil cetona, acetato de etilo y tetrahidrofurano.

25 La(s) sal(es) de conductividad opcional(es) proporciona(n) a la tinta la conductividad requerida para la desviación electrostática. Puede hacerse referencia, en este tema, al documento US-A-4465800.

30 Los aditivos comprenden tensioactivos que modifican la humectabilidad o penetrabilidad de la tinta (documento US-A-5395431), en particular aquellos que modifican o controlan la tensión superficial estática o dinámica tales como Fluorad[®] FC 430 de 3M[®], agentes que inhiben la corrosión inducida por las sales mencionadas anteriormente (véanse los documentos EP-A-0510752, US-A-5102458) o bien aditivos que protegen a la tinta frente a la proliferación de bacterias y de otros microorganismos: éstos son agentes biocidas, bactericidas, fungicidas y similares, que son particularmente útiles en tintas que contienen agua, tampones de control del pH (véase el documento EP-A-0735120) y agentes antiespumantes.

35 La trazabilidad de los productos, y especialmente de productos alimenticios, requiere el marcaje de información variable en el envase de estos productos. El caso particular del marcaje de botellas de vidrio retornables para contener gaseosas, zumos de fruta y bebidas en general, plantea un problema que es particularmente difícil de resolver.

40 Específicamente, en muchos países, las botellas de vidrio, en particular las botellas de vidrio que contienen bebidas tales como bebidas carbonatadas, por ejemplo gaseosas, se retornan y, por tanto, se usan varias veces tras lavarse.

45 Este marcaje es particularmente difícil en el caso de botellas que contienen bebidas carbonatadas, tales como gaseosas, que se llenan a baja temperatura, y este marcaje es incluso más difícil cuando se lleva a cabo en un entorno que puede ser tan húmedo y caliente como los de los países en los que la temperatura es, por ejemplo, de 35°C con, por ejemplo, el 99% de humedad relativa.

50 Las botellas nuevas o lavadas previamente se llenan con el líquido a la temperatura más baja posible (por ejemplo alrededor de 4°C) para evitar la evaporación del dióxido de carbono de estas bebidas tales como gaseosas. En un entorno húmedo y caliente, se produce inmediatamente condensación en el exterior de las botellas. Con el fin de garantizar la trazabilidad de la producción, estas botellas deben marcarse en el cuello, con información correspondiente, inmediatamente tras el llenado. La tecnología de chorro de tinta desviado continuo es, con marcaje con láser de CO₂, la técnica más adecuada para este marcaje a alta velocidad de información variable sobre estas superficies curvas. Tras la inspección, estas botellas se manipulan con el fin de colocarlas en cajas, luego en palés y enviarlas a las ubicaciones de los consumidores. Tras el consumo, las botellas vacías se retornan a las plantas de llenado y se lavan en disoluciones alcalinas antes de un nuevo ciclo de llenado.

55 Los requisitos particulares que debe cumplir una composición de tinta usada para tal marcaje y también el marcaje obtenido mediante deposición de esta tinta depositada son, en particular, los siguientes:

60 La tinta debe secar muy rápidamente sobre una superficie que es muy húmeda, fría y en muchos casos sobre la que

se condensa la humedad ambiental de manera muy considerable.

La tinta debe secar lo más rápidamente posible con el fin de poder resistir la manipulación durante la operación de llenado de cajas desde sólo algunos segundos hasta algunos minutos tras la operación de marcaje.

5 El marcaje obtenido mediante deposición de la tinta debe resistir la manipulación por el consumidor tras el enfriamiento en un frigorífico o un recipiente de agua fría o incluso helada siempre que sea necesario.

10 El marcaje debe borrarse o retirarse durante la operación de lavado alcalino. Por motivos ecológicos obvios, esta operación de lavado alcalino debe llevarse a cabo a un pH lo más bajo posible.

15 Finalmente, estas propiedades deben seguir siendo constantes a lo largo de toda la vida útil de almacenamiento de la tinta, dada generalmente como de 6 a 18 meses, y también en la impresora en el sitio de uso, en las mismas condiciones de humedad y temperatura.

Ninguna de las tintas usadas actualmente para impresión por chorro continuo de botellas de vidrio o de plástico cumple simultáneamente todos los criterios mencionados anteriormente.

20 Por tanto, existe una necesidad no satisfecha de una composición de tinta, adecuada en particular para impresión por chorro desviado continuo, especialmente sobre sustratos tales como botellas de vidrio o de plástico, que cumpla simultáneamente, entre otros, todos los criterios mencionados anteriormente, como consecuencia de lo cual, las propiedades deseadas se transfieran a la tinta.

25 Existe todavía la necesidad de una composición de tinta de este tipo que permita el marcaje rápido de todo tipo de objetos y especialmente botellas de vidrio o de plástico, mientras que todavía se proporciona un marcaje de excelente calidad y uniformidad.

30 La tinta también debe presentar en general todas las propiedades habitualmente requeridas de las tintas para impresoras por chorro de tinta, especialmente para tintas para impresoras que usan la técnica de chorro continuo: viscosidad, resistividad, etc. La tinta debe tener, además de la propiedad de secado rápido ya mencionada, la propiedad de no obstruir las boquillas y de permitir por tanto una puesta en marcha rápida, incluso tras una parada de larga duración.

35 Por tanto, el objetivo de la invención es proporcionar una composición de tinta, adecuada en particular para impresión por chorro desviado continuo, que cumpla, entre otros, todas las necesidades indicadas anteriormente, que satisfaga los criterios y requisitos mencionados anteriormente y que no tenga los inconvenientes, limitaciones, defectos y desventajas de las composiciones de tinta de la técnica anterior, y que supere los problemas de las composiciones de la técnica anterior. El objetivo de la presente invención es especialmente proporcionar una composición de tinta que tenga propiedades excelentes y mejoradas, en particular con respecto a la resistencia al frotamiento en húmedo del marcaje, la solubilidad del marcaje en un medio que es lo menos alcalino posible y la persistencia de estas propiedades esenciales a lo largo del tiempo.

45 Este objetivo y otros se consiguen, según la invención, mediante una composición de tinta para impresión por chorro desviado continuo, que es líquida a temperatura ambiental, que comprende:

- un disolvente que contiene menos del 0,5% en peso de agua y menos del 0,5% en peso de alcoholes, en relación con el peso total de la composición de tinta;

50 - uno o más colorante(s) y/o pigmento(s) que es (son) insoluble(s) en agua y en mezclas de agua y de al menos un alcohol; y

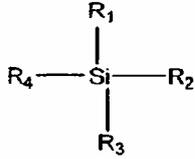
- un aglutinante, que comprende al menos el 50% en peso, en relación con el peso total del aglutinante, de al menos una resina de aglutinante que puede prepararse mediante reacción entre al menos un alcoxisilano y al menos una resina hidroxiaromática.

55 La expresión "temperatura ambiental" se entiende generalmente que significa una temperatura de 5 a 30°C, preferiblemente de 10 a 25°C, más preferiblemente de 15 a 24°C y mejor aún de desde 20 hasta 23°C. Se entiende claramente que la tinta es líquida a presión atmosférica.

60 Ventajosamente, la resina de aglutinante puede obtenerse (ser obtenible) mediante al menos una reacción de desalcoholización entre el grupo o grupos alcoxilo del alcoxisilano y el grupo o grupos hidroxilo aromático(s) de la resina hidroxiaromática.

65 Ventajosamente, el aglutinante está constituido por dicha al menos una resina de aglutinante, es decir que el aglutinante comprende el 100% en peso de la resina de aglutinante.

Ventajosamente, dicho alcoxisilano corresponde a la siguiente fórmula:



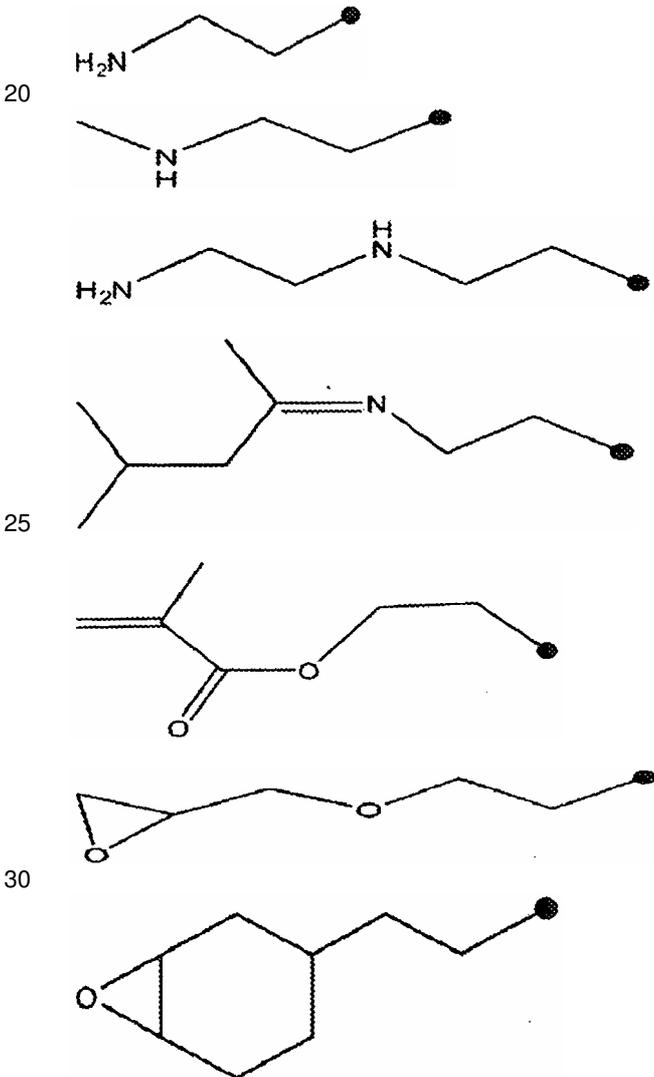
5 en la que:

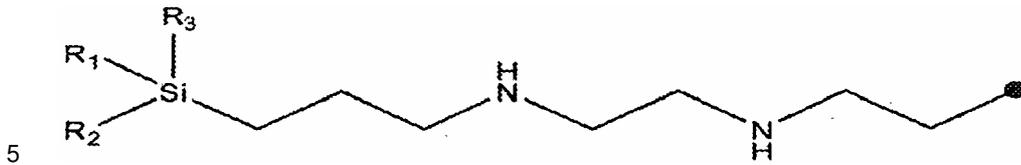
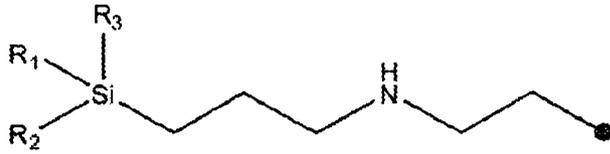
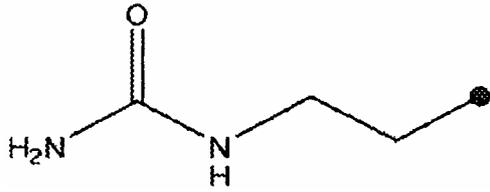
- R₁ es un grupo alcoxilo C₁ a C₄ lineal o ramificado;

10 - R₂ y R₃, independientemente entre sí, representan un grupo elegido de grupos alquilo C₁ a C₄ lineales o ramificados y grupos alcoxilo C₁ a C₄ lineales o ramificados; y

15 - R₄ representa un grupo alquilo C₁ a C₂₀, preferiblemente C₁ a C₁₀, lineal o ramificado que porta, y/o que está interrumpido por, al menos un grupo funcional X, elegido de grupos epoxi, amino (-NH₂), -NH-, =N-, acrilato, carbonilo, (met)acrilato, anhídrido, halógeno, vinilo, olefina, isocianato y mercapto y grupos -Si(R₁R₂R₃), en los que R₁, R₂ y R₃ ya se han definido anteriormente.

Ventajosamente, R₄ se elige de los grupos correspondientes a las siguientes fórmulas:

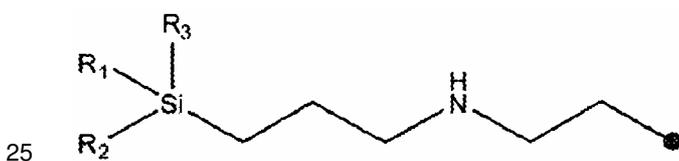
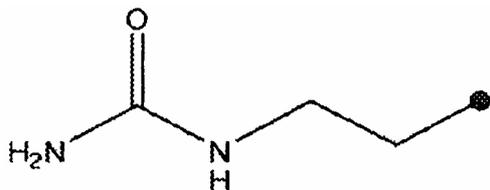
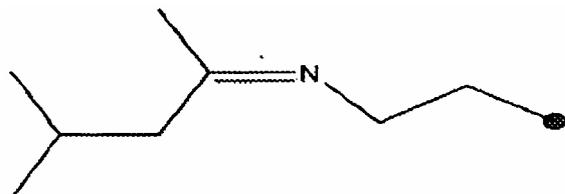
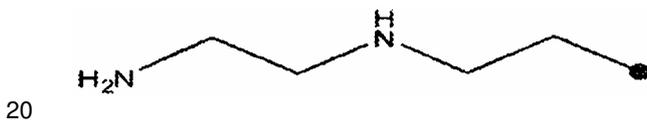
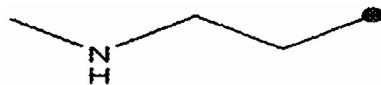
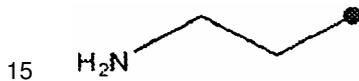


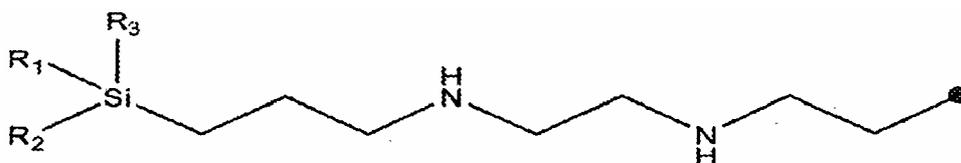


en las que • representa el punto de unión del grupo R_4 con el átomo de silicio del alcoxisilano.

10 Ventajosamente, dicho grupo funcional es un grupo amino, $-\text{NH}-$ o $=\text{N}-$, y el alcoxisilano puede definirse como un aminoalcoxisilano en el que R_4 representa un grupo alquilo C_1 a C_{20} , preferiblemente C_1 a C_{10} , lineal o ramificado que porta y/o que está interrumpido por al menos un grupo elegido de grupos amino, $-\text{NH}-$ y $=\text{N}-$.

En un aminoalcoxisilano de este tipo, R_4 puede elegirse, en particular, de los siguientes grupos:





en los que • representa el punto de unión del grupo R_4 con el átomo de silicio del alcoxisilano.

- 5 Ventajosamente, un aminoalcoxisilano de este tipo puede elegirse de: gamma-aminopropiltrióxosilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropildiisopropiletoxosilano, 3-(1,3-dimetilbutiliden)-aminopropiltrióxosilano y bis(trimetoxi-sililpropil)amina.

10 Se indica que, según la invención, las expresiones “resina hidroxiaromática” o “polímero hidroxiaromático” se entiende que significan cualquier polímero que comprende grupos -OH portados por un grupo aromático, más específicamente cualquier polímero que comprende, preferiblemente que está constituido por, unidades de repetición hidroxiaromáticas.

15 El grupo aromático de la unidad hidroxiaromática se elige generalmente de grupos aromáticos a base de carbono. Este grupo aromático a base de carbono puede comprender desde 1 hasta 3 anillos a base de carbono comprendiendo cada uno desde 6 hasta 10 átomos de carbono, tal como el grupo fenilo. Preferiblemente, el grupo aromático comprende un solo anillo a base de carbono que es preferiblemente un grupo fenilo opcionalmente sustituido. La unidad de hidroxifenilo es una unidad hidroxiaromática más preferida.

20 Las unidades hidroxiaromáticas pueden unirse directamente entre sí mediante un enlace sencillo, o bien pueden unirse mediante un grupo de unión tal como un grupo alquileo, preferiblemente un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, o un grupo oxialquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono.

25 Los anillos aromáticos pueden unirse entre sí en la posición orto, meta o para en relación con el grupo hidroxilo, preferiblemente en la posición orto y/o para.

30 Los anillos aromáticos (además del grupo -OH) pueden sustituirse por uno o más de otros sustituyente(s) elegido(s) de grupos alquilo y alcóxilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos haloalquilo (C_1-C_6), grupos hidroxialquilo (C_1-C_6), grupos alquil (C_1-C_6)-carbonilo, grupos aminoalquilo (C_1-C_6), grupos cianoalquilo (C_1-C_6) o grupos alcoxi (C_1-C_6)-alquilo (C_1-C_6).

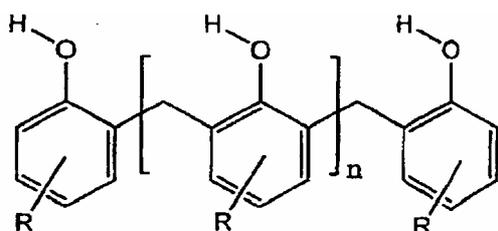
35 Los polímeros hidroxiaromáticos pueden ser homopolímeros o bien copolímeros, es decir que comprenden entonces, además de las unidades hidroxiaromáticas, otras unidades derivadas, por ejemplo, de monómeros (met)acrílicos o de (met)acrilato.

Resinas hidroxiaromáticas preferidas son resinas hidroxifenólicas o fenólicas.

40 Se establece que, según la invención, las expresiones “resina hidroxifenólica” o simplemente “resina fenólica” se entiende que significan cualquier polímero que comprende grupos OH fenólicos.

Ventajosamente, las resinas hidroxifenólicas pueden elegirse de resinas de novolaca y polímeros de hidroxiestireno.

45 Las resinas de novolaca se derivan de la policondensación de un fenol y formaldehído en presencia de un catalizador ácido y se reconoce generalmente que su fórmula estructural es la siguiente:



50 en la que n es un número entero entre 0 y 10 y R es H o un grupo alquilo que tiene generalmente de 1 a 6 átomos de carbono tal como un grupo metilo.

La expresión “polímeros de hidroxiestireno” se entiende que significa homopolímeros de hidroxiestireno y los copolímeros de hidroxiestireno con otros monómeros tales como (met)acrilatos.

Tales polímeros se describen, en particular, en los documentos WO-A-98/13430 y US-B1-6.251.175, a cuyas descripciones puede hacerse referencia.

5 Una resina de aglutinante que se prefiere particularmente según la invención, puede obtenerse mediante reacción entre un aminoalcoxisilano y un polímero de hidroxiestireno.

10 Ningún documento de la técnica anterior describe una tinta que tenga todas las características específicas de la composición de tinta según la invención, concretamente un aglutinante específico, un disolvente que comprende menos del 0,5% en peso de agua y menos del 0,5% en peso de alcoholes, y uno o más colorante(s) y/o pigmento(s) que es (son) insoluble(s) en agua y en mezclas de agua y de al menos un alcohol.

15 El aglutinante específico de la composición de tinta según la invención comprende al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 60% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso de al menos una resina de aglutinante específica que puede definirse generalmente como una resina que puede obtenerse mediante reacción de al menos un alcoxisilano con al menos una resina hidroxifenólica.

20 Más específicamente, la resina de aglutinante predominante en el aglutinante puede obtenerse en condiciones tales que se produzca al menos una reacción de desalcoholización entre el/los grupo(s) alcoxilo del alcoxisilano y el/los grupo(s) hidroxilo aromático(s) de la resina hidroxiaromática, especialmente de la resina hidroxifenólica.

La expresión "el/los grupo(s) hidroxilo aromático(s) de la resina hidroxiaromática" se entiende que significa el/los grupo(s) hidroxilo portado(s) por los grupos aromáticos de la resina, más específicamente por los anillos a base de carbono de estos grupos tales como los fenilo.

25 Generalmente, esta reacción de desalcoholización es la reacción predominante que tiene lugar entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica.

30 En determinados casos, esta reacción de desalcoholización puede ser opcionalmente la única reacción que tiene lugar entre la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, y el alcoxisilano.

35 Junto a esta reacción de desalcoholización, pueden tener lugar otras reacciones entre la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, y el alcoxisilano, tales como una reacción de condensación del alcoxisilano y/o una reacción de reticulación de la resina hidroxifenólica consigo misma y/u otras reacciones que no se explican completamente, pero estas reacciones son generalmente minoritarias en comparación con la reacción predominante principal que sigue siendo la reacción de desalcoholización, y en determinados casos estas reacciones menores están completamente ausentes.

40 Además, las condiciones de reacción entre la resina hidroxiaromática y el alcoxisilano y, en particular, el disolvente de esta reacción, se eligen generalmente de manera que se evita de manera sustancial, preferiblemente de manera completa, una reacción de hidrólisis/alcoholólisis, mediante el agua o un alcohol, de los grupos alcoxilo del alcoxisilano.

45 Tales condiciones de reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática pueden determinarse fácilmente por un experto en la técnica en este campo de la técnica.

Con respecto a las condiciones de la reacción de desalcoholización, puede hacerse referencia a la descripción de las solicitudes de patente WO-A1-2004/106427 y EP-A1-1086972 que se ajustan a campos técnicos muy alejados de los de las composiciones de tinta.

50 Esta reacción de desalcoholización puede llevarse a cabo en disolución en cualquier disolvente orgánico adecuado. Generalmente, este disolvente orgánico se elige de manera que no interfiere en la reacción entre la resina hidroxiaromática y el alcoxisilano y especialmente en la reacción de desalcoholización entre los grupos alcoxilo del alcoxisilano y los grupos hidroxilo aromáticos de la resina hidroxifenólica y de manera que no dé lugar a una reacción de hidrólisis/alcoholólisis de los grupos alcoxilo.

55 En otras palabras, es preferible evitar disolventes que pueden reaccionar con los grupos alcoxilo del silano tales como agua o alcoholes.

60 El disolvente para la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática tal como una resina hidroxifenólica debe comprender generalmente por tanto menos del 0,5% en peso de agua y menos del 0,5% en peso de alcoholes, preferiblemente menos del 0,1% en peso de agua y menos del 0,1% en peso de alcoholes, más preferiblemente menos del 0,05% en peso de agua y menos del 0,05% en peso de alcoholes, mejor aún el disolvente debe estar esencialmente libre de agua y de alcoholes (el 0% en peso de agua y de alcoholes).

65 Operando en tales condiciones, que pueden calificarse como "anhidras" y "libres de alcohol", se evita la reacción de hidrólisis/alcoholólisis de los grupos alcoxilo que conduce a grupos silanol.

5 Por tanto, es posible elegir este disolvente de la reacción de cetonas, preferiblemente de cetonas alifáticas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, tales como acetona, butanona (metil etil cetona), 2-pentanona (metil propil cetona), 3-metil-2-butanona (metil isopropil cetona) y 4-metil-2-pentanona (metil isobutil cetona) y cetonas cíclicas tales como ciclohexanona; dimetilformamida (DMF); dimetilacetamida (DMAc); y mezclas de las mismas.

Un disolvente preferido por encima de todo está constituido por metil etil cetona (MEK).

10 Preferiblemente, el disolvente de la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, tal como una resina hidroxifenólica, puede estar constituido por una o más cetona(s) preferiblemente elegida(s) de acetona, metil etil cetona, metil propil cetona, metil isopropil cetona y metil isobutil cetona.

15 En una primera realización de la preparación de la resina del aglutinante, el disolvente de la reacción es el mismo disolvente que el de la composición de tinta, tal como una cetona, lo que simplifica la preparación de la composición de tinta. En otras palabras, en esta primera realización, el disolvente de la composición de tinta es el disolvente que se usó para la preparación de la resina del aglutinante sin que esta resina se separe o aisle a partir de dicho disolvente.

20 O bien, en una segunda realización de la preparación de la resina del aglutinante, la resina puede prepararse en un primer disolvente, separarse de este último, aislarse, luego incorporarse a la composición de tinta que comprende un segundo disolvente.

Esta reacción también puede llevarse a cabo sin disolvente.

25 La reacción entre la resina hidroxiaromática, tal como una resina hidroxifenólica, y el alcoxisilano puede llevarse a cabo a temperatura ambiental. Pero esta reacción puede llevarse a cabo ventajosamente calentando la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, el alcoxisilano y el disolvente a una temperatura por encima de la temperatura ambiental, preferiblemente mayor de o igual a 40°C, más preferiblemente desde 40°C hasta el punto de ebullición del disolvente, mejor aún desde 40°C hasta 80°C, especialmente 70°C, durante una duración de 1 a 72 horas, preferiblemente desde 12 hasta 60 horas, más preferiblemente desde 24 hasta 48 horas, con el fin de acelerar la reacción.

35 También se ha observado, sorprendentemente, que cuando la reacción se llevó a cabo a una temperatura por encima de la temperatura ambiental, la tinta que contenía la resina así preparada se hizo más estable a lo largo del tiempo, a lo largo de una duración que puede alcanzar y superar los seis meses y que puede extenderse posiblemente hasta 12 meses. Por tanto, la producción de una tinta estable se hace más industrial.

40 Ventajosamente, la razón molar de los grupos alcoxisilano del compuesto de alcoxisilano con respecto a la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, es de desde 0,05 hasta 3,00. Específicamente, se ha observado que una razón de este tipo hizo posible impedir que se produjeran reacciones parásitas, que provocan una pérdida de solubilidad en el disolvente, tal como una reticulación, al contrario de lo que se describe, por ejemplo, en el documento US-A-4045397, que se comenta a continuación.

45 La razón molar de los grupos alcoxisilano con respecto a la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, se calcula de la siguiente manera:

$$S * NA / NL$$

50 S = número de moles de silano.

NA = número de grupos alcoxisilano por molécula de silano.

NL = número de moles de resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica.

55 La invención se basa en la sorprendente observación de que el producto de la reacción de una resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, con un alcoxisilano, especialmente en condiciones que conducen específicamente a al menos una reacción de desalcoholización entre el/los grupo(s) alcoxilo del alcoxisilano y los grupos hidroxilo aromáticos de la resina, hace posible formular una tinta, particularmente adecuada para pulverización por chorro desviado continuo, y que proporciona marcajes que tienen una excelente adhesión a todo tipo de sustratos, especialmente a vidrio y plástico, incluso en condiciones de temperatura y humedad relativamente altas; además, estos marcajes sorprendentemente también pueden retirarse o borrarse fácilmente mediante disolución en una disolución alcalina, incluso una de baja concentración.

65 Incluso más sorprendentemente, estas propiedades de adhesión, especialmente al vidrio y propiedades de solubilidad en una disolución alcalina se conservan a lo largo del tiempo, incluso tras el almacenamiento de la tinta,

durante una duración que puede alcanzar y superar los seis meses, y que incluso puede extenderse hasta 12 meses, o incluso más.

5 Según una segunda característica fundamental de la composición de tinta según la invención, a diferencia de las composiciones de tinta de la técnica anterior, la composición de tinta según la invención comprende una proporción muy baja de agua. Por tanto, la composición de tinta según la invención comprende generalmente menos del 0,5% en peso de agua, preferiblemente menos del 0,1% en peso de agua, más preferiblemente menos del 0,05% en peso de agua en relación con el peso total de la tinta; mejor aún puede considerarse que el disolvente y la composición de tinta están esencialmente libres de agua (el 0% en peso de agua).

10 Puesto que el agua introducida se encuentra como impureza en los diversos componentes de la tinta, a mayor grado de pureza de los componentes elegidos, menor será el contenido de agua. De hecho, podría decirse que la tinta según la invención no contiene agua añadida sino sólo agua introducida como impureza por los diversos constituyentes de la tinta.

15 Esta ausencia o casi ausencia de agua también es una de las características que diferencia a la composición de tinta según la invención, de las composiciones de la técnica anterior.

20 Específicamente, en la técnica anterior, se añade generalmente agua con el fin de ayudar o bien a obtener una conductividad suficiente, o bien a obtener la solubilidad del colorante o bien a permitir la hidrólisis del silano, cuando está presente. Por otro lado, según la invención, la composición de tinta contiene la menor cantidad de agua posible, o incluso no contiene nada de agua en absoluto. De hecho, se ha mostrado que el agua tenía una influencia desfavorable sobre la permanencia de las propiedades de las composición de tinta a lo largo del tiempo y que su ausencia o su presencia en una cantidad muy pequeña, por tanto, garantizaba sorprendentemente la permanencia a lo largo del tiempo de todas las propiedades ventajosas de la tinta según la invención.

25 En otras palabras, se ha demostrado, según la invención, en particular que, de manera completamente sorprendente, los alcoxisilanos reaccionan con resinas hidroxiaromáticas, en particular hidroxifenólicas, especialmente en un medio de cetona y que el resultado de esta reacción, especialmente en el caso de proporciones bien definidas del alcoxisilano y de la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, hace posible obtener tanto una buena adhesión al vidrio húmedo como solubilidad en un medio alcalino, especialmente cuando la composición de tinta contiene sólo muy poca o nada de agua.

30 Es muy sorprendente que una composición de tinta tal como aquella según la invención basada en un alcoxisilano, que es un compuesto muy reactivo, especialmente con respecto al vidrio, permite una solubilidad de los depósitos, marcajes obtenidos a partir de la composición de tinta, en disoluciones débilmente alcalinas, por ejemplo disoluciones de hidróxido de sodio a del 0,1 al 5% en peso, proporcionando a la vez a estos depósitos o marcajes una buena adhesión y resistencia al frotamiento.

35 También es sorprendente observar que formulaciones tales como las composiciones según la invención basadas en silanos tan reactivos como los alcoxisilanos pueden proporcionar composiciones cuyas propiedades iniciales se mantienen durante el almacenamiento a lo largo de duraciones que pueden superar los 6 meses.

40 Lo siguiente no resulta obvio a partir de las composiciones de tinta descritas en los documentos de la técnica anterior:

45 - el uso de un aglutinante que comprende una resina de aglutinante específica derivada de una reacción entre un alcoxisilano y una resina hidroxifenólica, más particularmente una resina de aglutinante derivada de una reacción de desalcoholización específica entre un alcoxisilano y una resina hidroxiaromática tal como una resina hidroxifenólica;

50 y
- que la elección de un disolvente que comprende nada de o poca agua y alcoholes y preferiblemente comprende cetonas, podría dar como resultado las propiedades presentadas por las composiciones de tinta según la invención, mientras que los documentos de la técnica anterior establecen que la presencia de agua es aceptable, o incluso necesaria.

55 De hecho, una gran mayoría de los documentos de la técnica anterior e incluso la documentación de los fabricantes de alcoxisilano sugiere que la adhesión del marcaje al vidrio se obtiene en virtud de la reacción entre los grupos hidroxilo en la superficie del vidrio y los silanoles derivados de la hidrólisis de los alcoxisilanos y de la condensación de los mismos. En la composición según la invención, aunque se evitan generalmente tales reacciones de hidrólisis y condensación de los alcoxisilanos, aunque los grupos silanol no están presentes en la resina del aglutinante y en cualquier caso no están presentes en una cantidad que pudiera proporcionar una adhesión a un sustrato y aunque la composición comprende poca o nada de agua, sin embargo, se obtiene una adhesión excelente del marcaje a cualquier tipo de sustrato, y especialmente al vidrio.

60 Según la invención, la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, tal como una resina hidroxifenólica,

implica en particular, generalmente de manera predominante una reacción de desalcoholización específica entre los grupos alcoxilo del alcoxisilano y los grupos hidroxilo aromáticos de la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, que tiene lugar en ausencia de agua o de cualquier otro disolvente que pueda conducir a la hidrólisis de los grupos alcoxilo del silano.

5 La reacción entre la resina hidroxiaromática y el alcoxisilano, que implica generalmente al menos una reacción de desalcoholización, no es una reacción de hidrólisis. Además, esta reacción tiene lugar durante la preparación de la tinta, antes del uso la misma, de la pulverización de la misma, de la deposición de la misma y no en el soporte, en el
10 marcaje, cómo con las composiciones de tinta de la técnica anterior.

De hecho, la resina del aglutinante de la tinta según la invención no comprende generalmente grupos silanol o grupos alcoxilo libres que puedan dar como resultado, mediante hidrólisis, tales grupos.

15 Sin querer restringirse a ninguna teoría, puede considerarse que la adhesión al vidrio del marcaje obtenido con la composición de tinta según la invención no se debe por tanto a la reacción de los grupos alcoxisilano hidrolizados en el vidrio puesto que la presencia en el medio de reacción, en cantidades estequiométricas, del alcohol derivado de la reacción entre los grupos alcoxilo del alcoxisilano y los grupos hidroxilo aromáticos de la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, muestra claramente que los grupos alcoxisilano originales han desaparecido y que es
20 claramente esta reacción la que ha tenido lugar principalmente, o incluso exclusivamente.

Según otra característica importante de la composición de tinta según la invención, y a diferencia de las composiciones de tinta de la técnica anterior, la composición de tinta según la invención contiene una cantidad muy
pequeña de alcoholes.

25 Por tanto, la composición de tinta según la invención comprende generalmente menos del 0,5% en peso de alcoholes, preferiblemente menos del 0,1% en peso de alcoholes, más preferiblemente menos del 0,05% en peso de alcoholes en relación con el peso total de la tinta, mejor aún puede considerarse que el disolvente y la composición de tinta están esencialmente libres de alcoholes (el 0% en peso de alcoholes).

30 De hecho, el alcohol opcionalmente presente en la composición de tinta, en el caso en el que la composición de tinta se prepara con el medio de reacción que se ha usado para la preparación de la resina del aglutinante, sólo es el alcohol que se libera durante la reacción química de los grupos alcoxisilano con los grupos hidroxiaromáticos, por ejemplo los grupos fenol de las resinas de novolaca.

35 El bajo contenido o ausencia de alcoholes en la composición de tinta según la invención favorece la impresión a alta velocidad para la cual es necesaria una tasa de evaporación muy alta.

La ausencia de alcohol y opcionalmente de un disolvente que es demasiado miscible con el agua en la composición de tinta según la invención permite una mejor calidad de impresión cuando los soportes que van a marcarse, tales como botellas de vidrio, se cubren con agua por condensación. Las cetonas en particular permiten una impresión de
40 buena calidad.

Según un aspecto fundamental de la invención, las tintas según la invención proporcionan marcajes que son resistentes al frotamiento inmediato, resisten una inmersión prolongada en agua, incluso en agua fría y desaparecen disolviéndolos en una disolución alcalina según los requisitos de aplicación sobre vidrio retornable.
45

Ni se menciona ni se sugiere en la técnica anterior, si una composición de tinta que contiene el producto de reacción de una resina hidroxiaromática, en particular de tipo hidroxifenólica, con un alcoxisilano tal como un aminoalcoxisilano en un disolvente libre de agua y libre de alcohol, especialmente en un medio de cetona, y en presencia de un colorante insoluble en agua, puede proporcionar marcajes que tengan tal combinación de propiedades notables.
50

Se ha demostrado que la combinación de todas las características enumeradas anteriormente que definen la composición de tinta según la invención son críticas con el fin de que la composición de tinta según la invención tenga todos los efectos y ventajas descritos en el presente documento, especialmente en relación con la persistencia de sus cualidades durante un almacenamiento prolongado.
55

La composición según la invención, que ni se describe ni se sugiere en la técnica anterior, proporciona una solución a los problemas representados por las composiciones de la técnica anterior y no tiene los inconvenientes, defectos y desventajas de las composiciones de la técnica anterior.
60

Por tanto, el documento US-A-4045397 describe una composición de tinta para impresión por chorro de tinta que contiene, como ingredientes esenciales:

65 - un aglutinante en forma de una resina de novolaca de bajo peso molecular que es soluble en agua y alcoholes;

- un colorante que es soluble en agua y alcoholes;

- un compuesto de organosilicio de tipo silano o silanol que tiene un grupo funcional, tal como un grupo amino, mercapto u olefina, en un grupo orgánico unido al átomo de silicio; y

5 - un diluyente en forma de un alcohol de bajo punto de ebullición, opcionalmente con una cantidad pequeña de agua.

Según la columna 3, se indica que el compuesto de organosilicio y la resina de novolaca siguen siendo compatibles con el fin de formar una disolución que es estable en agua o una mezcla de agua y de un alcohol, lo que permite su uso en la impresión por chorro de tinta, mientras que esta resina y este compuesto se endurecen tras el secado para formar un marcaje resistente al agua que se une fuertemente a superficies satinadas de vidrio y de materiales cerámicos y es lo suficientemente resistente a la exposición a agua en ebullición o a vapor o a otras condiciones de alta humedad.

15 En ausencia del compuesto de organosilicio, no se obtienen la insolubilización ni la adherencia del marcaje a superficies cerámicas satinadas.

En este documento, se supone que, tras el secado, el grupo amino u otro grupo funcional del compuesto de organosilicio o bien el grupo hidroxilo del producto de hidrólisis de este último reacciona con los grupos hidroxilo "solubilizados" de las resina de novolaca, mediante lo cual el compuesto de organosilicio se integra en la resina de fenol-aldehído con el fin de formar una resina de compuesto de fenol-aldehído silanizado que llega a ser lo suficientemente reticulada para volverse resistente al agua y que resulta atraída preferiblemente hacia los grupos óxido de silicio en la superficies de sustrato cerámico.

25 El aglutinante de la tinta según este documento, antes de su aplicación pulverizando sobre un sustrato, contiene por separado, por un lado, el compuesto de organosilicio y, por otro lado, la resina de novolaca sin que se produzca ninguna reacción entre ellos puesto que se indica que "siguen siendo compatibles para formar una disolución que es estable en un disolvente alcohólico o acuoso-alcohólico".

30 Se produce una reacción entre estos compuestos sólo tras el secado sobre el sustrato, en el marcaje, retirándose el disolvente, y además la reacción que se describe en la columna 3, entre los grupos hidroxilo de la resina de novolaca hidrolizada y los grupos amino o grupos hidroxilo (en el caso del silanol hidrolizado) del silano no es la reacción de desalcoholización específica que se produce preferiblemente en el aglutinante según la invención entre los grupos alcoxilo del silano y los grupos hidroxilo aromáticos, por ejemplo los grupos fenol de una resina de novolaca.

De hecho, en este documento los grupos alcoxilo del silano no están implicados en la reacción, puesto que los grupos que reaccionan son o bien grupos amino o bien grupos hidroxilo que se originan específicamente de la hidrólisis, en un medio acuoso, de los grupos alcoxilo.

40 El disolvente según este documento contiene agua y alcoholes y las enseñanzas de este documento disuaden del uso de un disolvente sin agua o alcohol, tal como un disolvente a base de cetona y colorantes insolubles en agua.

Además, en este documento no se sugieren en absoluto los sorprendentes efectos de una buena adhesión al vidrio húmedo y de una solubilidad en un medio alcalino que se deben, en particular, al aglutinante usado según la invención.

El documento US-A-4024096 se refiere a una tinta para impresión por chorro de tinta que comprende una resina de tipo novolaca, un colorante soluble, un retardador de la evaporación, un tiocianato y un alcohol C₁-C₅ con hasta el 80% de agua.

Nunca se menciona, ni se sugiere, en este documento que el medio puede estar libre de agua y de alcoholes ni que puede ser especialmente una cetona en ausencia de agua y en presencia de silano.

55 Según la columna 2, línea 61 - columna 3, línea 3, el objetivo de esta composición es específicamente superar los inconvenientes de composiciones que comprenden, además de la resina de novolaca, organosilanos, evitando el uso de estos últimos.

Específicamente, según de la columna 1, línea 62 a la columna 2, línea 2, las tintas que comprenden una resina de novolaca y un organosilano, como mezcla con un colorante de triarilmetano o con disolventes acuosos-alcohólicos, presentan fenómenos de precipitación y sus tasas de secado no son satisfactorias.

Este documento disuade del uso de una resina de novolaca con un organosilano.

65 El documento US-A-4338133 describe una composición de tinta para impresión por chorro de tinta que comprende, como "precursor de aglutinante", un alcoxisilano (véase de la columna 2, línea 31 a la columna 3, línea 2: no se

mencionan ni se sugieren aminosilanos) o un oligómero de este último en una proporción generalmente de desde el 2 hasta el 60% en peso, en un disolvente elegido de alcoholes inferiores y éteres de glicol de alcoholes alifáticos inferiores. No se mencionan cetonas.

- 5 En la columna 3, líneas 9 a 13, se indica que el alcoxisilano o el oligómero del mismo se hidroliza y se condensa para formar un polímero y para adherir con firmeza este último a una superficie de impresión tal como vidrio.

La composición también comprende un colorante que es soluble en el disolvente.

- 10 La composición comprende, además, un ácido como estabilizador para el alcoxisilano y como acelerador de la condensación durante una etapa de secado, con el fin de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la tinta y la estabilidad en la formación de gotas de tinta y también para acelerar el secado y para mejorar la adhesión al vidrio.

- 15 Según la columna 5, líneas 55 a 59, es posible introducir a la composición hasta el 10% en peso de agua basándose en el alcoxisilano o el oligómero del mismo, con el fin de mejorar la hidrólisis del alcoxisilano o del oligómero.

- 20 Según la columna 4, línea 60 - columna 5, línea 7, con el fin de mejorar la adhesión a plásticos, una resina que sea soluble en el disolvente y "mutualmente soluble con el alcoxisilano o el oligómero del mismo puede incorporarse en la composición". Esta resina puede ser especialmente una resina de novolaca.

- Además, debe observarse que el objetivo de la composición según este documento es superar los inconvenientes de las composiciones del documento US-A-4045937 analizado anteriormente. Se indica en la columna 1, líneas 58 a 68 que las composiciones según dicho documento que comprenden un "agente de acoplamiento" de silano no tienen una buena estabilidad química.

- 25 En este documento, la resina de novolaca es un componente opcional y no tiene lugar una reacción entre la resina de novolaca y el alcoxisilano o su oligómero. La resina y el silano son simplemente solubles en o miscibles entre sí.

- 30 La tinta contiene, antes de la pulverización, el alcoxisilano que se define como precursor de aglutinante y este alcoxisilano forma un polímero mediante hidrólisis, luego condensación acelerada mediante un ácido (que no está presente). Este polímero se forma, durante una etapa de secado, en el sustrato.

- 35 Por tanto, este polímero se origina a partir de una condensación exclusivamente entre las moléculas de alcoxisilano o las moléculas de su oligómero sin las otras resinas opcionales, tales como la resina de novolaca, que participan en la reacción.

Además, este documento disuade del uso de un agente de acoplamiento, es decir muy probablemente un silano, que comprende grupos funcionales amino, en particular con una resina de novolaca.

- 40 El documento US-A-5652286 describe composiciones de tinta para impresión por chorro de tinta sobre soportes de vidrio húmedo, que contienen silanos del tipo epoxisilano, tal como glicidiloxipropiltrimetoxisilano, pero no aminosilanos. No se describe ni se sugiere la combinación de estos silanos con resinas hidroxiaromáticas, especialmente de tipo novolaca.

- 45 El documento US-A-7279511 también describe composiciones de tinta para impresión por chorro de tinta sobre soportes de vidrio húmedo, que pueden contener aminosilanos, pero no se menciona ninguna presencia de una resina hidroxiaromática, especialmente una resina de novolaca.

- 50 Los documentos US-A-4567213, US-A-5934468, US-A-6478861, US-A-6726756, US-A-7148268, US-A-5596027 describen composiciones de tinta que pueden pulverizarse mediante la técnica de chorro desviado continuo y que comprenden alcoxisilanos de tipo epoxisilano, opcionalmente disolventes de tipo cetona, pero en ausencia de resinas hidroxiaromáticas, especialmente de tipo novolaca.

- 55 El documento US-A-5693127 describe composiciones que contienen polietileniminas de alcoxisilano que proporcionan una adhesión excepcional a vidrio húmedo. El uso de este tipo de silano en tintas de chorro de tinta para marcar vidrio da como resultado marcapjes que son particularmente difíciles de borrar durante una operación de lavado en un medio alcalino.

- 60 Finalmente, los documentos US-A-6251175 y EP-A-0928321 (WO-A-98/13430) describen composiciones de tinta que pueden pulverizarse por chorro de tinta, que comprenden resinas de tipo hidroxifenólica. Se menciona que estas resinas hidroxifenólicas pueden combinarse opcionalmente con un gran número de diferentes silanos, pero no se describe ni se sugiere la preparación de un aglutinante mediante reacción de estas resinas hidroxifenólicas con alcoxisilanos y especialmente aminoalcoxisilanos, en particular en condiciones que conducen específicamente a una reacción de desalcoholización.

- 65 Los disolventes preferidos son alcoholes. Cuando se usan disolventes no acuosos, es preferible añadir cantidades

pequeñas de agua con el fin de garantizar la conductividad. Las composiciones de los ejemplos de estos documentos que comprenden tanto un silano como una resina hidroxifenólica (ejemplos 1, 3 y 6) contienen una gran cantidad de etanol y/o de agua en una proporción del 1,5 al 2% en peso del peso de la composición.

5 Además, ni se menciona ni se sugiere en este documento que un aglutinante de este tipo puede proporcionar a la composición de tinta propiedades de adhesión, de solubilidad en disoluciones alcalinas y de estabilidad de estas propiedades a lo largo del tiempo.

10 El aglutinante de la composición de tinta según la invención que comprende, preferiblemente que está constituido por, una resina de aglutinante que puede obtenerse (ser obtenible) mediante reacción entre los grupos alcoxilo de al menos un alcoxisilano y los grupos hidroxilo de al menos una resina hidroxifenólica representa generalmente desde el 0,1 hasta el 30% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 25% en peso, más preferiblemente desde el 3 hasta el 20% en peso del peso total de la composición de tinta.

15 Además de la resina de aglutinante que puede obtenerse mediante reacción entre al menos un alcoxisilano y al menos una resina hidroxiaromática, el aglutinante de la composición de tinta según la invención también puede comprender una o más de otra(s) resina(s) de aglutinante elegida(s) generalmente de resinas que son solubles en el disolvente de la composición de tinta tales como resinas que son solubles en disolventes de cetona por ejemplo poliacrilatos, polimetacrilatos, poliestirenos y copolímeros de los mismos, resinas epoxídicas, resina epoxifenólicas,
20 melaminas y derivados de colofonia.

El disolvente de la composición de tinta según la invención representa generalmente desde el 30 hasta el 90% en peso, preferiblemente desde el 60 hasta el 80% en peso, del peso total de la composición de tinta.

25 El disolvente puede elegirse de cetonas, preferiblemente de cetonas alifáticas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, tales como acetona, butanona (metil etil cetona), 2-pentanona (metil propil cetona), 3-metil-2-butanona (metil isopropil cetona) y 4-metil-2-pentanona (metil isobutil cetona), y cetonas cíclicas tales como ciclohexanona; y mezclas de las mismas.

30 El disolvente está constituido preferiblemente por una o más cetona(s) preferiblemente elegida(s) de acetona, butanona (metil etil cetona), 2-pentanona (metil propil cetona), 3-metil-2-butanona (metil isopropil cetona) y 4-metil-2-pentanona (metil isobutil cetona).

Un disolvente que se prefiere por encima de todo está constituido por metil etil cetona (MEK).

35 Puede(n) añadirse uno o más disolvente(s) orgánico(s) distinto(s) de los mencionados anteriormente, tal(es) como cetonas, en una proporción minoritaria en peso en relación con el peso total del disolvente, con el fin de optimizar las propiedades de las tintas. Estos disolventes minoritarios pueden elegirse de ésteres y éteres de etilenglicol o de propilenglicol y acetales.

40 El/los colorante(s) y/o pigmento(s) puede(n) elegirse de todos los colorantes o pigmentos adecuados para el uso previsto que conoce un experto en la técnica, habiéndose mencionado ya anteriormente algunos de estos pigmentos o colorantes.

45 Los colorantes y pigmentos se elegirán generalmente de los colorantes y pigmentos conocidos con el nombre de "C.I. colorantes solventes" y "C.I. pigmentos".

50 Como ejemplos de los pigmentos y colorantes más comunes, puede hacerse mención de C.I. negro solvente 29, C.I. negro solvente 7, C.I. negro solvente 28, C.I. negro solvente 35, C.I. azul solvente 70, C.I. rojo solvente 124, dispersiones de azul pigmento 60 o de azul pigmento 15.

Un disolvente preferido es C.I. negro solvente 29.

55 La cantidad total de colorante(s) y/o de pigmento(s) es generalmente de desde el 0,05 hasta el 25% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 20%, más preferiblemente desde el 3 hasta el 10% en peso del peso total de la composición.

Preferiblemente, se elegirá un colorante o pigmento para el cual la solubilidad en agua sea la más baja, que sea insoluble en agua y que sea insoluble en mezclas de agua y de al menos un alcohol.

60 La expresión "colorante o pigmento insoluble en agua" se entiende generalmente que significa un colorante o pigmento que, añadido al 1% en agua desmineralizada, no tiñe el agua de una manera que sea visible al ojo.

65 La expresión "colorante insoluble en mezclas de agua y de al menos un alcohol" se entiende generalmente que significa un colorante o pigmento que, añadido al 1% en dicha mezcla, no tiñe la mezcla de una manera que sea visible al ojo.

5 La composición de tinta puede comprender además uno o más plastificante(s) (de la(s) resina(s) o el/los polímero(s) del aglutinante) elegido(s), por ejemplo, de los plastificantes que conoce un experto en la técnica y elegido(s) en función del aglutinante usado que comprende uno o más polímero(s) y/o resina(s). Puede hacerse mención, por ejemplo, como plastificante, de poliuretanos termoplásticos.

El/los plastificante(s) está(n) generalmente presente(s) en una cantidad de al menos el 0,05%, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 20% en peso del peso total de la composición de tinta.

10 La composición según la invención puede comprender además opcionalmente al menos una sal de conductividad.

De hecho, puesto que la tinta según la invención se aplica por chorro continuo, debe tener una conductividad eléctrica suficiente, generalmente mayor de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C, preferiblemente mayor de o igual a 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, más preferiblemente mayor de o igual a 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y mejor aún aproximadamente de 500 a 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (a 20°C) o más.

15 Puesto que los productos que le proporcionan a la tinta la conductividad necesaria para la pulverización por chorro continuo son compuestos ionizables, tales como sales, es posible que los colorantes, ya presentes en la tinta, proporcionen la conductividad suficiente a esta última para que no exista la necesidad de añadir una sal de conductividad real: este es el caso para los compuestos conocidos con el nombre "C.I. negro solvente 27, 29, 35 y 20 45", ya mencionados.

25 Sin embargo, a menudo será necesario incluir en la composición de tinta una sal de conductividad distinta de los colorantes y que se elige generalmente de las sales de metales alcalinos, las sales de metales alcalinotérreos y las sales de amonios simples o cuaternarios, estando dichas sales en forma de haluros (cloruros, bromuros, yoduros, fluoruros), percloratos, nitratos, tiocianatos, formiatos, acetatos, sulfatos, propionatos, hexafluorofosfatos, hexafluoroantimoniato, etc.

30 Cuando los marcajes obtenidos con esta composición tienen que ser resistentes al agua, estas sales se elegirán de aquéllas que son las más insolubles en agua, tales como amonios cuaternarios de cadena grasa y hexafluorofosfatos o antimoniatos.

35 Por tanto, estas sales de conductividad estarán presentes, si es necesario, en la composición de tinta para conferir la conductividad anterior a la tinta: preferiblemente su cantidad es de desde el 0,1 hasta el 20% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 10% en peso y mejor aún desde el 0,1 hasta el 5% en peso.

La composición según la invención puede comprender además uno o más aditivos elegidos de compuestos que mejoran la solubilidad de algunos de sus componentes, la calidad de impresión, la adhesión o bien el control de la humectación de la tinta sobre diversos soportes.

40 El/los aditivo(s) podría(n) elegirse, por ejemplo, de agentes antiespumantes; estabilizadores químicos; estabilizadores de UV; tensioactivos, tales como Fluorad[®] FC 430 o Byk[®] 333; agentes que inhiben la corrosión por sales; agentes bactericidas, fungicidas y biocidas; y tampones de control del pH, etc.

45 El/los aditivo(s) se usa(n) en dosis muy bajas, en general de menos de o igual al 5% y algunas veces de tan solo el 0,01%, dependiendo de si son agentes antiespumantes, estabilizadores o tensioactivos.

La invención también se refiere a un proceso para preparar la composición de tinta tal como se ha descrito anteriormente, que comprende las siguientes etapas consecutivas:

50 a) preparar un medio de reacción que comprende la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, el alcoxisilano, un disolvente orgánico que no interfiere en la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, y opcionalmente los otros ingredientes de la composición de tinta que no interfieren en la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica;

55 b) llevar a cabo una reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, mediante lo cual se obtiene una disolución de resina de aglutinante en el disolvente;

60 c) cuando la reacción está completa o casi completa, añadir a la disolución de resina de aglutinante los otros ingredientes de la composición de tinta que interfieren en la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, y opcionalmente los otros ingredientes de la tinta que no interfieren en la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, si estos últimos no están presentes en el medio de reacción.

65 En este proceso de preparación, la reacción entre la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, y el silano se lleva a cabo antes de la adición de los otros ingredientes de la tinta, al menos en todos los casos antes de las

adición de los otros ingredientes de la tinta que alteran la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, y especialmente la reacción de desalcoholización, en otras palabras que interfieren en esta reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, y especialmente en la reacción de desalcoholización.

5 Un experto en la técnica puede determinar fácilmente, recurriendo opcionalmente a ensayos de rutina, cuáles son los ingredientes de la tinta que alteran o no alteran la reacción.

10 La reacción entre la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, y el alcoxisilano debe estar completa o casi completa antes de añadir los otros ingredientes de la tinta.

La expresión “completa o casi completa” se entiende generalmente que significa que se lleva a cabo la reacción, y en particular la reacción de desalcoholización, hasta más del 80%.

15 Procediendo de esta manera, se consigue un mejor control de la(s) reacción/reacciones química(s) implicada(s), puesto que el medio de reacción inicial no contiene ningún ingrediente que pueda alterar o dificultar la reacción.

20 El avance de la reacción puede seguirse midiendo o sometiendo a ensayo, por ejemplo mediante cromatografía de gases, la cantidad de alcohol generado que resulta de la reacción de los grupos alcoxilo del alcoxisilano con los grupos hidroxilo de la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica. Por tanto, esta cantidad es función del número de grupos alcoxilo de la molécula de silano. También puede observarse un aumento muy grande en la viscosidad tras esta reacción, hasta que se obtiene una estabilización cuando la reacción está prácticamente terminada.

25 La reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiental o a una temperatura por encima de la temperatura ambiental calentando el medio de reacción, preferiblemente en las condiciones ya especificadas anteriormente, con el fin de acelerar esta reacción y de hacer que la tinta sea más estable a lo largo del tiempo. Por tanto, la producción de una tinta estable se hace más industrial.

30 El hecho de esperar a que la reacción entre la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, y el alcoxisilano esté práctica o completamente terminada, ya sea que esté a temperatura ambiental o a una temperatura mayor, permite un mejor control de la viscosidad de la tinta y del cambio de la misma a lo largo del tiempo de almacenamiento.

35 Los otros ingredientes de la formulación (ingredientes de alteración), que se añaden cuando la reacción está completa o casi completa, hacen posible, en particular, ajustar su viscosidad y su conductividad a los valores deseados.

40 El medio de reacción puede prepararse colocando en primer lugar en disolución en el disolvente la resina hidroxifenólica, o bien el alcoxisilano o bien los otros ingredientes de la composición que no alteran la reacción entre la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, y el alcoxisilano, añadiendo luego a esta disolución, de manera consecutiva o simultánea, los otros dos componentes del medio de reacción, añadiéndose estos componentes posiblemente puros o en disolución en el disolvente.

45 Por tanto, los otros ingredientes de la composición que no alteran la reacción entre el silano y la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, pueden añadirse al mismo tiempo que la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, tal como una novolaca, al silano en disolución, o bien pueden añadirse al mismo tiempo que el silano a la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, en disolución.

50 O bien, los otros ingredientes que no alteran la reacción entre el silano y la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, pueden añadirse durante la etapa c) a la disolución de resina de aglutinante.

O bien, una porción de los otros ingredientes que no alteran la reacción entre el silano y la resina hidroxiaromática, en particular hidroxifenólica, puede añadirse durante la etapa a) y otra porción puede añadirse durante la etapa c).

55 La invención también se refiere a un proceso para marcar sustratos, soportes u objetos pulverizando una tinta sobre estos sustratos, soportes u objetos mediante la técnica de chorro desviado continuo, en el que la tinta pulverizada es la composición de tinta según la invención, tal como se describió anteriormente.

60 La invención también se refiere a un sustrato, soporte u objeto dotado de un marcaje obtenido mediante secado y/o absorción (en el soporte, sustrato) de la composición de tinta según la invención.

65 Este sustrato puede estar compuesto por metal, por ejemplo, aluminio o acero; compuesto por vidrio; compuesto por material cerámico; compuesto por un material que contiene celulosa tal como papel, papel opcionalmente estucado o brillante, cartón o madera; compuesto por un polímero sintético (“plástico”) especialmente en forma de películas, tales como PVC, PET, poliolefinas tales como polietilenos (PE) o polipropilenos (PP); compuesto por “plexiglás”;

compuesto por material textil; o compuesto por cualquier otra sustancia porosa o no porosa o compuesto de un material compuesto de varios de los materiales anteriores.

Este sustrato puede ser poroso o no poroso.

5

Este sustrato puede ser especialmente un envase o un recipiente tal como una botella de vidrio.

La invención se entenderá mejor con la lectura de la siguiente descripción de realizaciones de la invención, facilitadas a modo de ejemplos ilustrativos y no limitativos.

10

Se prepararon composiciones de tinta según la invención mezclando los productos mencionados en la tabla I en las proporciones indicadas. La tabla I también facilita la viscosidad y la conductividad de las tintas obtenidas.

15

Los valores de las propiedades medidas son los que se obtienen tras la estabilización, o bien cuando se lleva a cabo la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxifenólica a temperatura ambiental, o bien tras un calentamiento moderado que acelera esta reacción.

Tabla I

Constituyentes (porcentajes en peso)	N.º 1	N.º 2	N.º 3	N.º 4	N.º 5	N.º 6	N.º 7	N.º 8
Metil etil cetona pura (> 99%) con menos del 0,1% de agua	74,7	71,9	64,3	72,9	68,2	70,8	68,4	67,9
Resina de novolaca fenólica (Alcohol PN 430 de CdTe)	18,7	19,7	21,4	18,5	22,7			
Resina de novolaca fenólica (Alcohol PN 320 de CdTe)						20,8	22,8	22,6
Gamma-aminopropiltrimetoxisilano	2,1					2,5		
Gamma-aminopropiltrimetoxisilano							1,8	
N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano								2,3
3-aminopropilmetildietoxisilano		2,8						
3-aminopropildiisopropiletoxisilano			8,4					
3-(1,3-dimetilbutiliden)-aminopropiltriethoxisilano				3				
Bis(trimetoxisililpropil)amina					2,3			
Negro solvente 29 (Orasol® negro RLI)	3,7	4,6	4,8	4,7	4,7	4,6	5,7	5,9
Tensioactivo (Byk 333)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio	0,7	0,9	1	0,8	1,1	1,2	1,2	1,2
Razón molar estimada de Si-O-alcoxi/novolaca	0,5	0,5	0,61	0,54	0,60	0,55	0,44	0,46
Viscosidad (mPa.s)	3,91	4,35	5,31	4,5	5,9	4,8	5,08	4,4
Conductividad (µS/cm)	621	723	642	650	654	605	555	545

20 La razón molar se calcula con una masa molar de 336 para la novolaca.

Se usa un conductímetro eléctrico (CDM210, célula de conductividad CDC641T, Radiometer Analytical) para medir la conductividad eléctrica en la tinta. El instrumento mide y calcula la conductancia de la tinta y luego, teniendo en cuenta los datos de la célula, la conductividad. Los valores de conductividad se facilitan en µS/cm. Todas las mediciones se realizan a una temperatura de referencia de 20°C.

25

Se preparan las composiciones según la tabla I, según la invención, mezclando la resina hidroxifenólica en el disolvente hasta que se disuelve completamente. Se añade el silano a esta disolución. A partir de este momento se observa un aumento en la viscosidad y al mismo tiempo, mediante cromatografía de gases, la aparición del alcohol correspondiente a los grupos alcoxi hidrolizados del silano derivados de la reacción entre los grupos alcoxi del silano y los grupos hidroxilo de la resina hidroxifenólica. Puede seguirse este cambio a lo largo del tiempo.

30

Con el fin de acelerar esta reacción, se calentaron todas las preparaciones a 70°C durante al menos 18 horas.

35

Cuando la cantidad de alcohol revelado es igual a al menos el 80% de lo que puede liberarse de la descomposición del silano, es posible añadir los otros ingredientes de la formulación.

Se deduce de ello que durante el calentamiento existe una descomposición del silano incluso en ausencia de agua,

o en presencia sólo de trazas de agua.

5 Se depositaron las tintas así preparadas, usando una micropipeta, sobre botellas de vidrio que se lavaron primero con hidróxido de sodio al 2%, se enjuagaron y se secaron. Se depositaron sobre la misma botella las tintas Markem-Imaje[®] con referencias 5538 y FT333 como comparación control, puesto que estas tintas se usan actualmente para la misma aplicación: concretamente el marcaje de botellas de vidrio retornables que se han sometido a una operación de lavado con álcalis, por ejemplo con hidróxido de sodio.

10 Algunos minutos tras la deposición de la tinta, se sumergieron los marcajes en agua durante 15 minutos luego se frotaron con un dedo hasta que se dañaron los marcajes de los controles. Todos los marcajes producidos con las formulaciones 1 a 8 permanecieron intactos.

15 Tras secar durante 24 horas, se sometieron los mismos marcajes sobre otra botella a una operación de inmersión en agua de 24 horas y se repitió la misma prueba de frotamiento. Los marcajes producidos con las formulaciones 1 a 8 resistieron mejor que los marcajes control.

20 Luego se sumergieron estos marcajes en una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 2%. Los marcajes producidos con las composiciones 1 a 8 según la invención, desaparecieron disolviéndose más rápidamente (en menos de un minuto) que los marcajes control que sólo desaparecieron al final de algunos minutos.

Además, cada uno de estos ejemplos proporciona tintas cuyas propiedades siguen siendo estables a lo largo del tiempo. Por tanto, sometiendo las formulaciones descritas a una temperatura de 50°C durante 4 semanas, se indujo un envejecimiento acelerado que se estima que equivale a 7 meses de envejecimiento a temperatura ambiental.

25 Tras este envejecimiento, fue posible observar que la viscosidad y la conductividad de las composiciones de tinta según la invención no habían variado en más del 10%, y que la resistencia al frotamiento en agua y la solubilidad en álcalis de los marcajes obtenidos con las composiciones según la invención seguían sin cambiar.

30 Se sometió a prueba la formulación n.º 1 en impresoras Imaje[®] de tipo S8 y se hizo posible obtener una impresión de excelente calidad sobre botellas de vidrio llenadas con agua a 4°C. Además, los marcajes así producidos son resistentes al frotamiento con un dedo incluso en presencia de agua inmediatamente tras el marcaje.

35 Estos marcajes también son resistentes al frotamiento tras una inmersión prolongada en agua, y pueden borrarse disolviéndose en una disolución alcalina a un pH mayor de 12.

Al contrario de lo que se expone en el documento US-A-4045397, ha sido posible mostrar que no existe reacción entre el grupo amino del aminosilano y la molécula de novolaca. Por el contrario, se ha mostrado que existe una descomposición de los grupos alcoxilo durante la preparación del aglutinante, antes de la pulverización o aplicación de la tinta, y no tras el secado sobre el soporte marcado.

REIVINDICACIONES

1. Composición de tinta para impresión por chorro desviado continuo, que es líquida a temperatura ambiental, que comprende:

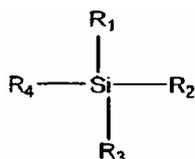
5 - un disolvente que contiene menos del 0,5% en peso de agua y menos del 0,5% en peso de alcoholes, en relación con el peso total de la composición de tinta;

10 - uno o más colorante(s) y/o pigmento(s) que es (son) insoluble(s) en agua y en mezclas de agua y de al menos un alcohol; y

15 - un aglutinante, que comprende al menos el 50% en peso, en relación con el peso total del aglutinante, de al menos una resina de aglutinante que puede obtenerse mediante reacción entre al menos un alcoxisilano y al menos una resina hidroxiaromática; estando constituido dicho aglutinante preferiblemente por dicha al menos una resina de aglutinante.

2. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que la resina de aglutinante puede obtenerse mediante al menos una reacción de desalcoholización entre el grupo o grupos alcoxilo del alcoxisilano y el grupo o grupos hidroxilo aromático(s) de la resina hidroxiaromática.

20 3. Composición de tinta según la reivindicación 1, en la que dicho alcoxisilano corresponde a la siguiente fórmula:

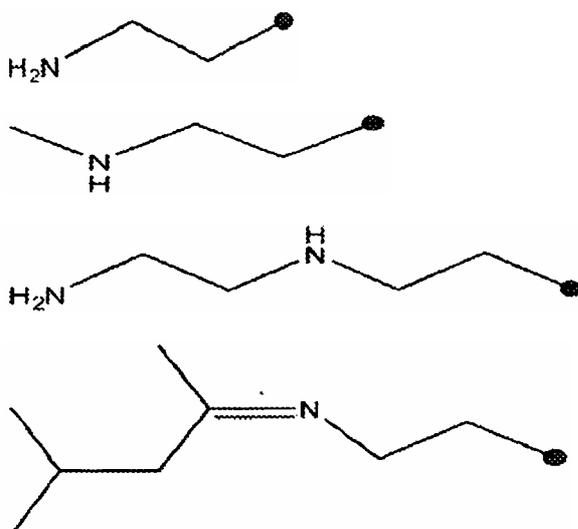


25 en la que:

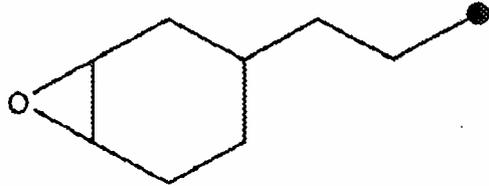
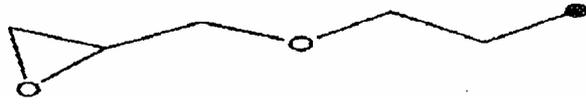
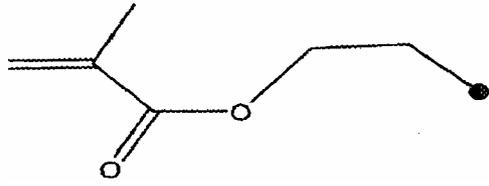
- R₁ es un grupo alcoxilo C₁ a C₄ lineal o ramificado;

30 - R₂ y R₃, independientemente entre sí, representan un grupo elegido de grupos alquilo C₁ a C₄ lineales o ramificados y grupos alcoxilo C₁ a C₄ lineales o ramificados; y

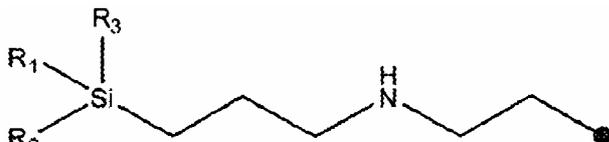
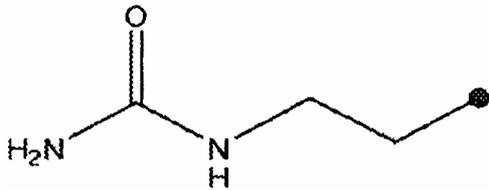
35 - R₄ representa un grupo alquilo C₁ a C₂₀, preferiblemente C₁ a C₁₀, lineal o ramificado que porta, y/o que está interrumpido por, al menos un grupo funcional X, elegido de grupos epoxi, amino (-NH₂), -NH-, =N-, acrilato, carbonilo, (met)acrilato, anhídrido, halógeno, vinilo, olefina, isocianato y mercapto y grupos -Si(R₁R₂R₃); preferiblemente R₄ se elige de los grupos correspondientes a las siguientes fórmulas:



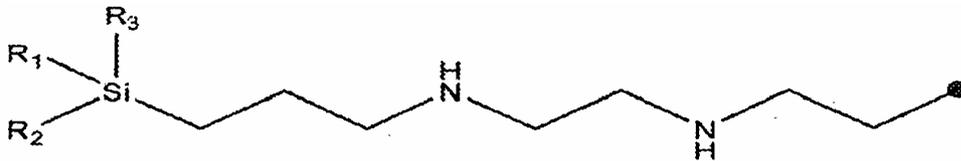
40



5



10

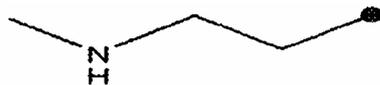


en las que • representa el punto de unión del grupo R₄ con el átomo de silicio del alcoxisilano.

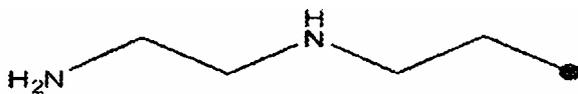
- 15 4. Composición de tinta según la reivindicación 3, en la que el alcoxisilano es un aminoalcoxisilano en el que R₄ representa un grupo alquilo C₁ a C₂₀, preferiblemente C₁ a C₁₀, lineal o ramificado que porta y/o que está interrumpido por al menos un grupo elegido de grupos amino, -NH- y =N-; preferiblemente R₄ se elige de los siguientes grupos:

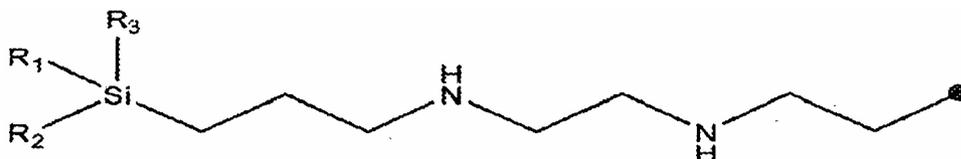
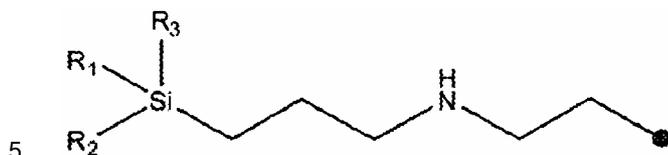
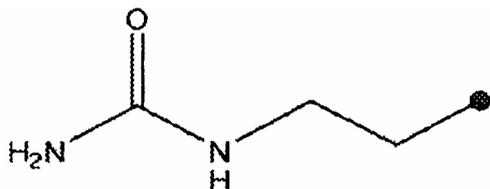
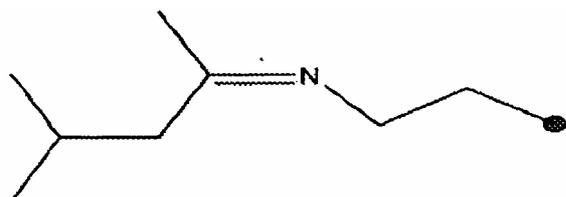


20



25





10 en las que • representa el punto de unión del grupo R₄ con el átomo de silicio del alcoxisilano; y más preferiblemente el alcoxisilano se elige de gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropildiisopropiletoxisilano, 3-(1,3-dimetilbutiliden)-aminopropiltriethoxisilano y bis(trimetoxisililpropil)amina.

15 5. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina hidroxiaromática se elige de resinas hidroxifenólicas; preferiblemente la resina hidroxifenólica se elige de resinas de novolaca y polímeros de hidroxiestireno.

20 6. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la resina de aglutinante puede obtenerse mediante reacción entre un aminoalcoxisilano y un polímero de hidroxiestireno.

25 7. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, se lleva a cabo en disolución en un disolvente orgánico, preferiblemente en un disolvente orgánico que no interfiere en la reacción entre la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, y el alcoxisilano, especialmente en la reacción de desalcoholización entre los grupos alcoxilo del alcoxisilano y los grupos hidroxilo aromáticos de la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, y que no da lugar a una reacción de hidrólisis/alcoholólisis de los grupos alcoxilo; preferiblemente la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, se lleva a cabo en disolución en un disolvente orgánico que comprende menos del 0,5% en peso de agua y menos del 0,5% en peso de alcoholes, preferiblemente menos del 0,1% en peso de agua y menos del 0,1% en peso de alcoholes, más preferiblemente menos del 0,05% en peso de agua y menos del 0,05% en peso de alcoholes, mejor aún el disolvente está esencialmente libre de agua y de alcoholes.

35 8. Composición de tinta según la reivindicación 7, en la que el disolvente de la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, se elige de cetonas, preferiblemente de cetonas alifáticas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, tales como acetona, butanona (metil etil cetona), 2-pentanona (metil propil cetona), 3-metil-2-butanona (metil isopropil cetona) y 4-metil-2-pentanona (metil isobutil cetona), y cetonas cíclicas tales como ciclohexanona; dimetilformamida (DMF); dimetilacetamida (DMAc); y mezclas de las mismas; preferiblemente el disolvente de la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, está constituido por una o más cetona(s) preferiblemente elegida(s) de acetona, metil etil cetona, metil propil cetona, metil isopropil cetona y metil isobutil cetona.

40 9. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en la que el disolvente para la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática es el disolvente de la composición de tinta.

45 10. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en la que la reacción entre la resina

hidroxiaromática y el alcoxisilano se lleva a cabo a temperatura ambiental.

- 5 11. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en la que la reacción entre la resina hidroxiaromática y el alcoxisilano se lleva a cabo calentando la resina hidroxiaromática, el alcoxisilano y el disolvente a una temperatura por encima de la temperatura ambiental, preferiblemente mayor de o igual a 40°C, más preferiblemente desde 40°C hasta el punto de ebullición del disolvente, mejor aún desde 40°C hasta 80°C, especialmente 70°C, durante una duración de 1 a 72 horas, preferiblemente desde 12 hasta 60 horas, más preferiblemente desde 24 hasta 48 horas.
- 10 12. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática se lleva a cabo sin disolvente.
- 15 13. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la razón molar entre los grupos alcoxisilano del compuesto de alcoxisilano y la resina hidroxiaromática es de desde 0,05 hasta 3,00.
- 20 14. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aglutinante representa desde el 0,1 hasta el 30% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 25% en peso, más preferiblemente desde el 3 hasta el 20% en peso del peso total de la composición de tinta; y el disolvente representa desde el 30 hasta el 90% en peso, preferiblemente desde el 60 hasta el 80% en peso del peso total de la composición de tinta.
- 25 15. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el disolvente de la composición se elige de cetonas, preferiblemente de cetonas alifáticas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, tales como acetona, butanona (metil etil cetona), 2-pentanona (metil propil cetona), 3-metil-2-butanona (metil isopropil cetona) y 4-metil-2-pentanona (metil isobutil cetona), y cetonas cíclicas tales como ciclohexanona; y mezclas de las mismas; más preferiblemente el disolvente está constituido por una o más cetona(s) preferiblemente elegida(s) de acetona, metil etil cetona, metil propil cetona, metil isopropil cetona y metil isobutil cetona.
- 30 16. Composición de tinta según la reivindicación 15, que comprende uno o más de otro(s) disolvente(s) orgánico(s) en una proporción minoritaria en peso en relación con el peso total del disolvente.
- 35 17. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho(s) colorante(s) y/o pigmento(s) se elige(n) de los colorantes y pigmentos conocidos con el nombre de "C.I. colorantes solventes" y "C.I. pigmentos", tal como C.I. negro solvente 29, C.I. negro solvente 7, C.I. negro solvente 28, C.I. negro solvente 35, C.I. azul solvente 70, C.I. rojo solvente 124, dispersiones de azul pigmento 60 o de azul pigmento 15.
- 40 18. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, en total, desde el 0,05 hasta el 25% en peso de colorante(s) y/o pigmento(s), preferiblemente desde el 1 hasta el 20%, más preferiblemente desde el 3 hasta el 10% en peso de colorante(s) y/o pigmento(s) en relación con el peso total de la composición de tinta.
- 45 19. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, uno o más plastificante(s) en una cantidad de al menos el 0,05%, preferiblemente del 0,1 al 20% en peso del peso total de la composición de tinta.
- 50 20. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, al menos una sal de conductividad en una cantidad del 0,1 al 20% en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 10% en peso, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 5% en peso del peso total de la composición de tinta; preferiblemente dicha sal de conductividad se elige de sales que son insolubles en agua, tales como las sales de metales alcalinos, las sales de metales alcalinotérreos y las sales de amonios simples o cuaternarios, estando dichas sales en forma de haluros, percloratos, nitratos, tiocianatos, formiatos, acetatos, sulfatos, hexafluorofosfatos, hexafluoroantimoniatos y propionatos.
- 55 21. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una conductividad, en estado líquido, mayor de 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C, preferiblemente mayor de o igual a 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C, más preferiblemente mayor de o igual a 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C, mejor aún desde 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ hasta 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20°C.
- 60 22. Composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, uno o más aditivo(s) elegido(s) de agentes antiespumantes; estabilizadores químicos; estabilizadores de UV; tensioactivos; agentes que inhiben la corrosión por las sales; agentes bactericidas, fungicidas y biocidas; y tampones de control del pH.
- 65 23. Proceso para preparar la composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes etapas consecutivas:
- a) preparar un medio de reacción que comprende la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, el alcoxisilano, un disolvente orgánico que no interfiere en la reacción entre el alcoxisilano y la resina

hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, y opcionalmente los otros ingredientes de la composición de tinta que no interfieren en la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica;

5 b) llevar a cabo una reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, mediante lo cual se obtiene una disolución de resina de aglutinante en el disolvente;

10 c) cuando la reacción está completa o casi completa, añadir a la disolución de resina de aglutinante los otros ingredientes de la composición de tinta que interfieren en la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, y opcionalmente los otros ingredientes de la tinta que no interfieren en la reacción entre el alcoxisilano y la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica, si estos últimos no están presentes en el medio de reacción.

15 24. Proceso según la reivindicación 23, en el que la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiental o a una temperatura por encima de la temperatura ambiental calentando el medio de reacción.

20 25. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 23 y 24, en el que el avance de la reacción se sigue midiendo o sometiendo a ensayo, por ejemplo mediante cromatografía de gases, la cantidad de alcohol generado que resulta de la reacción de los grupos alcoxilo del alcoxisilano con los grupos hidroxilo de la resina hidroxiaromática, preferiblemente la resina hidroxifenólica.

25 26. Proceso para marcar sustratos, soportes u objetos pulverizando una tinta sobre estos sustratos, soportes u objetos mediante la técnica de chorro desviado continuo, caracterizado porque la tinta pulverizada es una composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

30 27. Sustrato, soporte u objeto, caracterizado porque está dotado de un marcaje obtenido mediante secado y/o absorción de la composición de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22; preferiblemente dicho sustrato está compuesto por metal, por ejemplo, aluminio o acero; compuesto por vidrio; compuesto por material cerámico; compuesto por un material que contiene celulosa tal como papel, papel opcionalmente estucado o brillante, cartón o madera; compuesto por un polímero sintético ("plástico") especialmente en forma de películas, tales como PVC, PET, poliolefinas tales como polietilenos (PE) o polipropilenos (PP); compuesto por "plexiglás"; compuesto por material textil; o compuesto por cualquier otra sustancia porosa o no porosa o compuesto de un material compuesto de varios de los materiales anteriores.

35 28. Sustrato, soporte u objeto según la reivindicación 27, que es un envase, tal como una botella de vidrio.