

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 478**

21 Número de solicitud: 201530407

51 Int. Cl.:

C09D 133/06 (2006.01)

C09D 11/02 (2014.01)

C09D 5/32 (2006.01)

B41M 1/22 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

27.03.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.09.2016

Fecha de concesión:

27.06.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

04.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RUIZ VEGA, Óscar;
MOYA PASCUAL, Sara;
CORTS RIPOLL, Juan Vicente y
CONCEPCIÓN HEYDORN, Carlos**

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

54 Título: **Tinta metálica para decoración y marcado mediante láser**

57 Resumen:

Una composición de tinta inorgánica para decoración y marcado de sustratos no porosos sometidos tras su impresión a un tratamiento térmico empleando una radiación láser Ultravioleta (UV) para generar una coloración metálica que comprende en su composición un compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV.

ES 2 584 478 B1

TINTA METÁLICA PARA DECORACIÓN Y MARCADO MEDIANTE LASER

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se enmarca en el campo de las composiciones de tintas inorgánicas con efectos metálicos (tinta metálica) para decoración y marcado de sustratos no porosos mediante tratamiento térmico con radiación láser.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 El proceso de decoración sobre sustratos no porosos se inicia con la aplicación mediante distintas técnicas (serigrafía, inyección de tinta, huecograbado, tampografía, aerografía, pincel, etc.) de una tinta sobre la superficie a decorar o marcar. Con independencia del tipo de técnica de aplicación, todas las tintas que requieren un tratamiento térmico posterior,
15 comprenden uno o varios elementos inorgánicos, responsables del efecto decorativo final, como por ejemplo el efecto metálico, y una parte orgánica (disolventes, espesantes, tensioactivos, etc.) responsables de asegurar una correcta aplicación de la tinta sobre la superficie no porosa. Por lo tanto, el tratamiento térmico debe ser capaz de eliminar la parte orgánica y conseguir el efecto deseado así como una correcta adhesión de los componentes
20 inorgánicos al sustrato no poroso objeto de decoración o marcado. En la actualidad el tratamiento térmico se realiza con hornos eléctricos o de gas, sometiendo toda la pieza a dicho tratamiento térmico para integrar únicamente las zonas donde se ha depositado la tinta, lo cual conlleva un alto consumo energético y tiempos elevados de tratamiento.

25 Asimismo, actualmente las composiciones para decoración destinadas a obtener efectos metálicos sobre sustratos no porosos como cerámica, vidrio o porcelana, están basadas en compuestos organometálicos de Au, Pd, Pt y Ti, entre otros, caracterizados por ser solubles en el medio de la tinta y encontrarse en un porcentaje elevado. Por ejemplo los documentos de patente número US6355714B1 y WO0140392A1 describen composiciones con efecto
30 metálico dorado que contienen un 9,8% y 10% respectivamente, expresado como porcentaje en peso de Au.

Una alternativa a estas limitaciones se encuentra en la tecnología láser gracias a una serie de características específicas que la hacen especialmente ventajosa. En primer lugar
35 destaca el hecho de generar una elevada cantidad de energía concentrada en un área muy reducida y durante un tiempo muy bajo lo que posibilita realizar tratamientos en zonas muy

localizadas sin la necesidad de tratar térmicamente toda la pieza, permitiendo un bajo consumo energético y una reducción de los tiempos de tratamiento, incrementando por lo tanto, la productividad. Una segunda ventaja es su elevada precisión y definición gracias al pequeño diámetro de spot del haz láser. Un tercer aspecto a resaltar es la fácil integrabilidad y manejabilidad sin que sea necesario sistemas complejos de sujeción de la pieza sometida al tratamiento láser y por lo tanto, no hay limitaciones en el tamaño de la pieza, siendo posible procesar piezas de los tamaños que se utilizan en sectores como el cerámico o el vidrio, entre otros.

10 Sin embargo, las composiciones actualmente existentes para desarrollar efectos metálicos sobre sustratos no porosos (dorados, plateados, lustres, etc.) como las que se recogen en los expedientes de patente número US2842457 y ES2453390A1 no son capaces de desarrollar el efecto metálico deseado cuando el tratamiento térmico se realiza con radiación láser Ultravioleta (UV).

15 En el estado de la técnica anterior a la presente invención se describen composiciones que contienen aditivos absorbedores de radiación láser. Así la solicitud de patente número WO2011103200A2 describe una composición de elastómero termoplástico para marcado con un láser que opera a una longitud de onda UV y que contiene en su composición un aditivo absorbedor de radiación láser inorgánico basado en dióxido de Titanio y/o dióxido de Zinc. Sin embargo, no es viable la presencia de óxidos metálicos en las composiciones metálicas puesto que son partículas insolubles, que no pueden ser eliminadas por el tratamiento térmico y que permanecen en la decoración, después de realizado dicho tratamiento térmico, impidiendo el desarrollo del efecto metálico deseado.

25 Por su parte la solicitud de patente número US20020079297A1 divulga un método de marcado sobre diferentes materiales como metales, plásticos, cerámicas, vidriocerámicos o vidrios consistente en aplicar un material que contiene un aditivo absorbedor de energía. En este caso la solicitud US20020079297A1 divulga el uso bien, de absorbedores inorgánicos basados en fritas o mezclas de óxidos, o bien de absorbedores orgánicos basados en mezclas de pigmentos orgánicos. En el caso de los absorbedores inorgánicos, tal y como se ha comentado anteriormente, debido a su naturaleza inorgánica son inviables para su uso en las composiciones metálicas puesto que permanecen en la decoración una vez realizado el tratamiento térmico mediante radiación láser UV lo que impide que se obtenga el efecto metálico deseado. En cuanto a los absorbedores orgánicos, en la solicitud

US20020079297A1 únicamente se divulga el uso de negro de Carbono para su aplicación en plásticos. De las investigaciones realizadas se concluye que no es posible el uso de negro de Carbono en las composiciones de tintas inorgánicas con efectos metálicos para decoración o marcado de superficies no porosas tales como las de la presente invención,
5 puesto que su descomposición durante el tratamiento térmico mediante radiación láser UV interfiere en el proceso de metalización de la capa impresa impidiendo que se desarrolle el brillo y coloración exigidos para este tipo de composiciones.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

10 La presente invención proporciona, frente al estado de la técnica anterior, una tinta inorgánica con efecto metálico para decoración y marcado de sustratos no porosos que comprende en su composición un compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV. Este compuesto tiene la propiedad de descomponerse completamente durante el
15 tratamiento térmico con radiación láser UV y por lo tanto, no interfiere en el efecto metálico final, superando de esta manera las limitaciones del estado de la técnica anterior.

Otra ventaja de la presente invención es que las composiciones desarrollan los efectos metálicos con porcentajes de metales preciosos inferiores al 5%, en particular, en
20 composiciones para efecto metálico dorado, dicho porcentaje puede reducirse hasta el 1% en peso de Au metal, reduciendo los costes de las tintas y mejorando su competitividad.

El término “tinta o composición de tinta inorgánica” tal y como se utiliza en la presente invención no excluye los compuestos orgánicos de su composición, como es el caso de los
25 disolventes, aditivos o el compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV, los cuales, una vez realizado el tratamiento térmico con radiación láser UV, se eliminan completamente de la superficie decorada o marcada.

El término “sustrato o superficie no porosa” tal y como se utiliza en la presente invención se
30 refiere a todo sustrato que es estable al tratamiento térmico y entre ellos se incluyen a título enunciativo pero no limitativo, materiales como el vidrio, materiales cerámicos, aceros y aluminios, entre otros.

El término “compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV” tal y como se utiliza en la
35 presente invención, se refiere a un compuesto de naturaleza orgánica que tiene la propiedad de absorber radiación emitida por una fuente láser externa, a una longitud de onda del

espectro electromagnético comprendida entre 400 nm y 100 nm y que, adicionalmente, puede provocar un cambio, por ejemplo un incremento de la temperatura de la tinta, superior al que se produciría sin la presencia del mismo

5 Así, un aspecto de la presente invención incluye al menos un disolvente orgánico, al menos un compuesto organometálico soluble en el disolvente, al menos un compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV y al menos un aditivo seleccionado entre agentes espesantes, agentes dispersantes, agentes humectantes o de mojado, agentes nivelantes y agentes antiespumantes. Una vez depositada la tinta sobre la superficie del substrato no
10 poroso, se realiza el tratamiento térmico con radiación láser UV con el fin de que la tinta se adhiera al substrato y desarrolle el efecto metálico final. La adhesión que se consigue con el tratamiento térmico es tal que el efecto metálico desarrollado es permanente y resistente a la abrasión, agentes de limpieza y agentes climáticos.

15 Según la presente invención, el compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV se encuentra en un porcentaje en peso en la tinta comprendido entre 0,1% y 4,0%, preferentemente entre 0,15% y 2,0%, y cumple dos premisas necesarias para la decoración con efecto metálico sobre superficies no porosas sometidas a tratamiento térmico. Por una parte absorbe la energía UV que emite el láser en el intervalo de longitud de onda
20 comprendido entre 400 nm y 100 nm. Por otra parte, el compuesto absorbedor de radiación láser, es de naturaleza orgánica por lo que se elimina una vez realizado el tratamiento térmico con láser y por lo tanto, no afecta ni al brillo ni a la coloración metálica final.

Adicionalmente el compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV según la presente
25 invención es un compuesto orgánico soluble o dispersable en el disolvente de la tinta que contiene uno o varios enlaces del tipo $R-N=X-R'$, donde X es N (nitrógeno) o C (carbono) y donde R y R' contienen grupos alquilo lineales o ramificados, grupos arilo o bien mezcla de ellos.

30 Una realización preferida de la presente invención comprende un compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV que es soluble en el disolvente de la tinta y se selecciona entre compuestos orgánicos monoazoicos lineales o ramificados, compuestos poliazoicos lineales o ramificados, derivados de piridina, derivados de diazina, derivados de triazina o bien mezcla de ellos.

35

En otra realización preferida de la presente invención, el compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV es un pigmento orgánico, con un tamaño de partícula comprendido entre 0,01 micrómetros y 2 micrómetros, dispersable en el disolvente de la tinta y que se selecciona entre compuestos orgánicos monoazoicos lineales o ramificados, compuestos poliazoicos lineales o ramificados o bien mezcla de ellos.

Según la presente invención el disolvente orgánico se emplea como vehículo a temperatura ambiente y puede ser apolar o bien mezcla de disolventes apolares y de polaridad baja y/o media. Su selección dependerá de la técnica o tecnología de impresión a utilizar. Ejemplos de disolventes para la composición de la tinta objetivo de invención a título enunciativo pero no limitativo, incluye hidrocarburos alifáticos lineales y/o ramificados, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos nafténicos, terpenos, glicoles, éteres de glicol, esterres de glicol, alcoholes y cetonas.

Los compuestos organometálicos se caracterizan por ser solubles en el disolvente de la tinta y se emplean para desarrollar el efecto metálico deseado (dorado, plateado o lustre) así como para conferir a la capa depositada la adhesión requerida una vez realizado el tratamiento térmico con radiación láser UV. Como compuesto organometálico se entiende un compuesto formado por un metal unido a una o varias cadenas carbonadas denominadas ligandos. En este sentido los compuestos organometálicos se seleccionan entre Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Si, Bi, Ti, Ca, Co, Mn, Fe, Zr, Al, V, Ni, Cu, Cr, Sn, Zn o bien mezcla de ellos. Los ligandos unidos al oro son conocidos en el estado de la técnica y comprende, a título enunciativo pero no limitativo, mercaptatos, mercaptatos policíclicos, mercaptoesterres, alcóxidos, sulfuros, resinatos naturales, resinatos sintéticos, sulfuresinatos naturales, sulfuresinatos sintéticos, terpenos, terpenos sulfurizados, terpenotioles, tiolatos, tioles líneales, tioles cíclicos. Dependiendo del ligando o ligandos, el porcentaje en peso del elemento metálico en el compuesto organometálico está comprendido entre 35% y 90% del peso de dicho compuesto.

Una realización preferente de la presente invención es una composición de tinta que desarrolla efecto metálico dorado sobre una superficie no porosa una vez sometida a tratamiento térmico con radiación láser UV, y que comprende los siguientes metales:

- 1,0% - 5,0% de Au expresado como porcentaje en peso de metal,
- 0,5% - 1,2% de Ag expresado como porcentaje en peso de metal,

- 0,15% - 2,0% de un pigmento orgánico monoazoico como compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV, dispersable en el medio de la tinta,
- 0,1% - 0,2% de Si expresado como porcentaje en peso de metal y,
- 0% - 5% de otros metales expresado como porcentaje en peso y seleccionados entre Ti, Ni, V, Cu, Bi, Rh, Ca, Mg, Co o bien mezcla de ellos.

5

Asimismo la parte líquida de la tinta objeto de invención también puede contener distintos aditivos que cumplen diferentes funciones y cuya selección se realiza en función de la técnica de decoración final. Entre estos aditivos se diferencia agentes espesantes, agentes dispersantes, agentes tensioactivos, agentes antiespumantes, agentes nivelantes, agentes reticulantes, agentes anticorrosivos, agentes coalescentes y agentes biocidas, entre otros.

10

El agente espesante tiene como función incrementar la viscosidad de la tinta para ajustarla a los requerimientos de la técnica de decoración o marcado seleccionada. El agente espesante es una resina y su selección dependerá de la técnica de impresión empleada. Ejemplos de resinas para la composición de la tinta objeto de invención a título enunciativo pero no limitativo, incluye resinas Damar, Damar Sulfurizada, Fenólicas, Alquifenólicas, Alquídicas, Trementina, Colofonia, Bálsamos, Oleoresinas, Trementina sulfurizada, Colofonia Sulfurizada, Bálsamos sulfurizados, Oleoresinas sulfurizadas o bien una mezcla de ellas.

15

20

El agente dispersante o hiperdispersante tiene como función evitar la aglomeración en la tinta de los pigmentos orgánicos absorbedores de radiación láser UV. Como posible agente dispersante para la composición de la tinta objeto de invención, a título enunciativo pero no limitativo, comprende copolímeros de ácidos carboxílicos, copolímeros acrílicos, esteres grasos poliméricos, esteres poliméricos, poliésteres ácidos, sales de poliamida, sales de alquilamonio, ácidos policarboxílicos, esteres de ácido policarboxílico, poliamidas, poliuretanos modificados y esteres fosfóricos.

25

El agente tensioactivo modifica la tensión superficial del medio líquido y su selección dependerá de aspectos como la técnica de decoración o marcado y la polaridad del medio líquido. Ejemplos a título enunciativo pero no limitativo son derivados de polidimetilsiloxano, derivados de polidimetilsiloxano modificado con poliéter, derivados fluorados, alcoholes alcoxilados, copolímeros de óxido de etileno y polietileno, polidimetilsiloxanos modificados con poliéster, entre otros.

30

35

El agente antiespumante tiene como función evitar la formación de espuma y en los casos en los que sea necesario comprende, a título enunciativo pero no limitativo polisiloxanos y polisiloxanos modificados con polieter, entre otros.

- 5 A lo largo de la invención y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Además, la palabra “comprende” incluye el caso “consiste en”. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se
10 proporcionan a título ilustrativo, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

REALIZACIONES PREFERENTES DE LA INVENCION

- 15 En las realizaciones de la invención que se detallan a continuación, se indican los distintos componentes que puede incluir la composición de tinta así como el intervalo de porcentaje en peso de cada uno de ellos en la formulación de dicha tinta. En el caso de los compuestos organometálicos se indica entre paréntesis el porcentaje en peso de metal presente en cada uno de ellos. El procedimiento de evaluación de los resultados consistió en medir las
20 coordenadas cromáticas $CieLa^*b^*$ de la capa metálica obtenida una vez realizado el tratamiento térmico correspondiente. Las medidas de las coordenadas $CieLa^*b^*$ se realizaron mediante un espectrofotómetro (Minolta o similar) y los resultados se expresaron en valores de L, a^* y b^* .

25 **Ejemplos 1 y 2. Comparativa de tintas con efecto dorado**

- Se prepararon dos composiciones de tinta metálica para generar efecto dorado denominadas composición 1 y 2. La composición 1 contenía entre 0,15% y 2% en peso de un compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV según la presente invención y
30 entre 1,14% y 5% en peso de Au, expresado como Au metal. La composición 2 correspondía a una tinta metálica que desarrolla efecto metálico dorado existente en el estado de la técnica anterior a la presente invención y que contenía un porcentaje en peso de Au superior al de la composición 1, comprendido entre 8,84% y 15,08%, expresado como Au metal. Ambas composiciones se depositaron mediante inyección de tinta sobre una
35 superficie de cerámica esmaltada y cocida (no porosa). La composición 1 se sometió a un tratamiento con un láser que emitía radiación a una longitud de onda de 355 nm mientras

que la composición 2 se sometió a un tratamiento térmico convencional en un horno eléctrico industrial a una temperatura máxima de cocción de 800°C. Tanto en la composición 1 como 2 se consiguió un efecto metálico dorado correcto, tal y como indican los valores L, a* y b* obtenidos en cada caso.

5

Componente	Denominación	1	2
Au-mercaptato (52%Au)	Organometálico de Oro	2,2%-9,61%	17%-29%
Ag-mercaptato (21%Ag)	Organometálico de Plata	0%-5,71%	0%-25%
Rh-mercaptato (15%Rh)	Organometálico de Rodio	0%-10%	0%-10%
Si-mercaptato (10%Si)	Organometálico de Silicio	0%-2%	0%-15%
Bi-sulforesinato (30%Bi)	Organometálico de Bismuto	0%-5%	0%-5%
Disolvente terpénico	Disolvente	25%-45%	25%-45%
Disolvente aromático polisustituido	Disolvente	25%-45%	25%-45%
Resina Damar	Agente espesante	0%-25%	0%-25%
Compuesto orgánico monoazoico lineal	Compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV	0,15%-2%	0%
Derivado de ester graso polimérico	Agente dispersante	0%-10%	0%-10%
Derivado de poldimetilsiloxano	Agente tensioactivo	0%-2,5%	0%-2,5%
Polisiloxano	Agente antiespumante	0%-2,5%	0%-2,5%

En la siguiente tabla se indica el contenido de cada metal en las tintas 1 y 2, expresado como porcentaje en peso de metal respecto del total de la composición de la tinta.

Metal	1 (% Metal en peso)	2 (% Metal en peso)
Au	1,14%-5,00%	8,84%-15,08%
Ag	0%-1,20%	0%-5,25%
Rh	0%-1,50%	0%-1,50%
Si	0%-0,20%	0%-1,50%
Bi	0%-1,50%	0%-1,50%

10

En la siguiente tabla se muestran los valores de L, a* y b* obtenidos.

	1	2
L	72,55-80,17	71,05-79,64
a*	9,42-11,20	9,25-11,37

	1	2
b*	32,82-33,67	31,20-32,47

Ejemplos 3, 4, 5 y 6. Composiciones de tinta con efecto dorado

Se prepararon dos composiciones de tinta metálica para generar efecto dorado denominadas composición 3 y 4. La composición 3 contenía entre 0,1% y 4% en peso de un compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV según la presente invención, mientras que la composición 4 no, manteniendo iguales en ambas composiciones el resto de componentes de la tinta, y en especial el mismo porcentaje en peso de metales. Ambas composiciones se depositaron mediante inyección de tinta sobre una superficie de vidrio y se sometieron a un tratamiento con un láser que emitía radiación a una longitud de onda de 355 nm. En el caso de la composición 3 se consiguieron valores de L, a* y b* propios de un efecto metálico dorado mientras que la composición 4 presentaba valores bajos de L, a* y b*, lo que demuestra que no se consiguió el efecto metálico dorado. Si bien las composiciones 3 y 4 estaban formuladas para ser aplicadas mediante inyección de tinta, se pueden adaptar, según la presente invención, a otras técnicas de decoración como serigrafía, pincel, huecograbo, aerografía o tampografía, entre otras, obteniéndose el mismo resultado.

Componente	Denominación	3	4
Au-mercaptopato (52%Au)	Organometálico de Oro	2,2%-29%	2,2%-29%
Ag-mercaptopato (21%Ag)	Organometálico de Plata	0%-25%	0%-25%
Rh-mercaptopato (15%Rh)	Organometálico de Rodio	0%-10%	0%-10%
Si-mercaptopato (10%Si)	Organometálico de Silicio	0%-15%	0%-15%
Bi-sulforesinato (30%Bi)	Organometálico de Bismuto	0%-5%	0%-5%
Disolvente terpénico	Disolvente	25%-45%	25%-45%
Disolvente aromático polisustituido	Disolvente	25%-45%	25%-45%
Resina Damar	Agente espesante	0%-25%	0%-25%
Compuesto orgánico monoazoico lineal	Compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV	0,1%-4%	0%
Derivado de ester graso polimérico	Agente dispersante	0%-10%	0%-10%
Derivado de polidimetilsiloxano	Agente tensioactivo	0%-2,5%	0%-2,5%
Polisiloxano	Agente antiespumante	0%-2,5%	0%-2,5%

En la siguiente tabla se indica el contenido de cada metal en las tintas 3 y 4, expresado como porcentaje en peso de metal respecto del total de la composición de la tinta.

Metal	3 (% Metal en peso)	4 (% Metal en peso)
Au	1,14%-15,08%	1,14%-15,08%
Ag	0%-5,25%	0%-5,25%
Rh	0%-1,50%	0%-1,50%
Si	0%-1,50%	0%-1,50%
Bi	0%-1,50%	0%-1,50%

5 En la siguiente tabla se muestran los valores de L, a* y b* obtenidos.

	3	4
L	75,14-78,32	43,88-48,40
a*	9,85-11,05	4,15-5,36
b*	31,85-33,12	12,86-14,75

Se prepararon dos composiciones de tinta metálica para generar efecto dorado, denominadas composición 5 y 6. La composición 5 contenía entre 0,1% y 4% en peso de al menos uno o una mezcla de al menos dos compuestos orgánicos absorbentes de radiación láser UV según la presente invención, mientras que la composición 6 no, manteniendo iguales en ambas composiciones el resto de componentes de la tinta, y en especial el mismo porcentaje en peso de metales. Ambas composiciones se depositaron mediante serigrafía con una pantalla de 120 hilos, sobre un soporte cerámico esmaltado y cocido (no poroso) y se sometieron a un tratamiento con un láser que emitía radiación a una longitud de onda de 355 nm. En el caso de la composición 5 se consiguieron valores de L, a* y b* propios de un efecto metálico dorado mientras que la composición 6 presentaba valores bajos de L, a* y b*, lo que demuestra que no se consiguió el efecto metálico dorado. Si bien las composiciones 5 y 6 estaban formuladas para ser aplicadas mediante serigrafía, se pueden adaptar, según la presente invención, a otras técnicas de decoración como inyección de tinta, pincel, huecograbo, aerografía o tampografía, entre otras, obteniéndose el mismo resultado.

Componente	Denominación	5	6
Au-mercaptopato (52%Au)	Organometálico de Oro	2,2%-29%	2,2%-29%
Ag-alcóxido (23%Ag)	Organometálico de Plata	0%-8%	0%-8%

Componente	Denominación	5	6
Ca-alcóxido (10%Ca)	Organometálico de Calcio	0%-7,5%	0%-7,5%
Si-mercaptato (10%Si)	Organometálico de Silicio	0%-15%	0%-15%
Bi-sulforesinato (30%Bi)	Organometálico de Bismuto	0%-5%	0%-5%
Disolvente terpénico	Disolvente	50%-75%	50%-75%
Resina de Colofonia	Agente espesante	15%-35%	15%-35%
Compuesto orgánico monoazoico lineal	Compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV	0,1%-4%	0%
Compuesto orgánico monoazoico ramificado	Compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV		

En la siguiente tabla se indica el contenido de cada metal en las tintas 5 y 6, expresado como porcentaje en peso de metal respecto del total de la composición de la tinta.

Metal	5 (% Metal en peso)	6 (% Metal en peso)
Au	1,14%-15,08%	1,14%-15,08%
Ag	0%-1,84%	0%-1,84%
Ca	0%-0,75%	0%-0,75%
Si	0%-1,50%	0%-1,50%
Bi	0%-1,50%	0%-1,50%

5

En la siguiente tabla se muestran los valores de L, a* y b* obtenidos.

	5	6
L	75,35-80,37	47,46-53,18
a*	9,96-11,05	5,63-6,96
b*	31,92-33,01	15,68-18,77

Ejemplos 7, 8, 9 y 10. Composiciones de tinta con efecto plateado

10

Se prepararon dos composiciones de tinta metálica para generar efecto plateado denominadas composición 7 y 8. La composición 7 contenía entre 0,1% y 4% en peso de al menos uno o una mezcla de al menos dos compuestos orgánicos absorbedores de radiación láser UV según la presente invención, mientras que la composición 8 no, manteniendo iguales en ambas composiciones el resto de componentes de la tinta, y en especial el mismo porcentaje en peso de metales. Ambas composiciones se depositaron mediante

15

inyección de tinta sobre un soporte cerámico esmaltado y cocido (no poroso) y se sometieron a un tratamiento con un láser que emitía radiación a una longitud de onda de 355 nm. En el caso de la composición 7 se consiguieron valores de L, a* y b* propios de un efecto metálico plateado mientras que la composición 8 presentaba valores bajos de L, a* y b*, lo que demuestra que no se consiguió el efecto metálico plateado. Si bien las composiciones 7 y 8 estaban formuladas para ser aplicadas mediante inyección de tinta, se pueden adaptar, según la presente invención, a otras técnicas de decoración como serigrafía, pincel, huecograbo, aerografía o tampografía, entre otras, obteniéndose el mismo resultado.

Componente	Denominación	7	8
Au-mercaptopato (52%Au)	Organometálico de Oro	0%-12%	0%-12%
Pt-mercaptopato (28%Pt)	Organometálico de Platino	0%-14,5%	0%-14,5%
Pd-mercaptopato (24%Pd)	Organometálico de Paladio	0%-17%	0%-17%
Rh-mercaptopato (15%Rh)	Organometálico de Rodio	0%-10%	0%-10%
Si-sulforesinato (10%Si)	Organometálico de Silicio	0%-15%	0%-15%
Bi-sulforesinato (30%Bi)	Organometálico de Bismuto	0%-5%	0%-5%
Disolvente terpénico	Disolvente	25%-45%	25%-45%
Disolvente aromático polisustituido	Disolvente	25%-45%	25%-45%
Resina Fenólica	Agente espesante	0%-25%	0%-25%
Compuesto orgánico monoazoico lineal	Compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV	0,1%-4%	0%
Derivado de diazina	Compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV		
Copolímeros de ácidos carboxílicos	Agente dispersante	0%-10%	0%-10%
Derivado de poldimetilsiloxano	Aditivo tensioactivo	0%-2,5%	0%-2,5%
Polisiloxano	Aditivo antiespumante	0%-2,5%	0%-2,5%

10

En la siguiente tabla se indica el contenido de cada metal en las tintas 7 y 8, expresado como porcentaje en peso de metal respecto del total de la composición de la tinta.

Metal	7 (% Metal en peso)	8 (% Metal en peso)
Au	0%-6,24%	0%-6,24%
Pt	0%-4,06%	0%-4,06%
Pd	0%-4,08%	0%-4,08%

Metal	7 (% Metal en peso)	8 (% Metal en peso)
Rh	0%-1,50%	0%-1,50%
Si	0%-1,50%	0%-1,50%
Bi	0%-1,50%	0%-1,50%

En la siguiente tabla se muestran los valores de L, a* y b* obtenidos.

	7	8
L	79,12-80,14	35,86-47,01
a*	4,91-5,66	1,63-2,43
b*	14,29-15,14	5,20-7,22

5 Se prepararon dos composiciones de tinta metálica para generar efecto plateado, denominadas composición 9 y 10. La composición 9 contenía un entre 0,1% y 4% en peso de al menos uno o una mezcla de al menos dos compuestos orgánicos absorbentes de radiación láser UV según la presente invención, mientras que la composición 10 no, manteniendo iguales en ambas composiciones el resto de componentes de la tinta, y en especial el mismo porcentaje en peso de metales. Ambas composiciones se depositaron mediante serigrafía con una pantalla de 120 hilos, sobre una superficie de vidrio y se sometieron a un tratamiento con un láser que emitía radiación a una longitud de onda de 355 nm. En el caso de la composición 9 se consiguieron valores de L, a* y b* propios de un efecto metálico plateado mientras que la composición 10 presentaba valores bajos de L, a* y b*, lo que demuestra que no se consiguió el efecto metálico plateado. Si bien las composiciones 9 y 10 estaban formuladas para ser aplicadas mediante serigrafía, se pueden adaptar, según la presente invención, a otras técnicas de decoración como inyección de tinta, pincel, huecograbo, aerografía o tampografía, entre otras, obteniéndose el mismo resultado.

20

Componente	Denominación	9	10
Au-sulforesinato (52%Au)	Organometálico de Oro	0%-12%	0%-12%
Pt-mercaptopato (28%Pt)	Organometálico de Platino	0%-14,5%	0%-14,5%
Pd-mercaptopato (24%Pd)	Organometálico de Paladio	0%-17%	0%-17%
Rh-mercaptopato (15%Rh)	Organometálico de Rodio	0%-10%	0%-10%
Si-sulforesinato (10%Si)	Organometálico de Silicio	0%-15%	0%-15%
Bi-sulforesinato (30%Bi)	Organometálico de Bismuto	0%-5%	0%-5%
Disolvente terpénico	Disolvente	50%-75%	50%-75%

Componente	Denominación	9	10
Resina Damar	Agente espesante	25%-45%	25%-45%
Resina alquídica	Agente espesante	10%-20%	10%-20%
Compuesto orgánico monoazoico lineal	Compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV	0,1%-4%	0%
Compuesto orgánico monoazoico ramificado	Compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV		
Derivado de piridina	Compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV		

En la siguiente tabla se indica el contenido de cada metal en las tintas 9 y 10, expresado como porcentaje en peso de metal respecto del total de la composición de la tinta.

Metal	9 (% Metal en peso)	10 (% Metal en peso)
Au	0%-6,24%	0%-6,24%
Pt	0%-4,06%	0%-4,06%
Pd	0%-4,08%	0%-4,08%
Rh	0%-1,50%	0%-1,50%
Si	0%-1,50%	0%-1,50%
Bi	0%-1,50%	0%-1,50%

5

En la siguiente tabla se muestran los valores de L, a* y b* obtenidos.

	9	10
L	77,74-80,25	45,91-51,85
a*	4,91-5,81	1,48-2,73
b*	14,09-15,04	4,15-5,44

10 **Ejemplos 11 y 12. Composiciones de tinta con efecto lustre**

Se prepararon dos composiciones de tinta metálica para generar efecto lustre denominadas composición 11 y 12. La composición 11 contenía entre 0,1% y 4% en peso de compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV según la presente invención, mientras que la

composición 12 no, manteniendo iguales en ambas composiciones el resto de componentes de la tinta, y en especial el mismo porcentaje en peso de metales. Ambas composiciones se depositaron mediante inyección de tinta sobre un soporte cerámico esmaltado y cocido (no poroso) y se sometieron a un tratamiento láser que emitía radiación a una longitud de onda de 355 nm. En el caso de la composición 11 se consiguieron valores de L, a* y b* propios de un efecto metálico lustre mientras que la composición 12 presentaba valores bajos de L, *a y b*, lo que demuestra que no se consiguió el efecto metálico lustre. Si bien las composiciones 11 y 12 estaban formuladas para ser aplicadas mediante inyección de tinta, se pueden adaptar, según la presente invención, a otras técnicas de decoración como serigrafía, pincel, huecograbo, aerografía o tampografía, entre otras, obteniéndose el mismo resultado.

Componente	Denominación	11	12
Ti-butóxido (14%Ti)	Organometálico de Titanio	0%-12%	0%-12%
Disolvente terpénico	Disolvente	25%-45%	25%-45%
Disolvente aromático polisustituido	Disolvente	25%-45%	25%-45%
Resina Fenólica	Agente espesante	0%-25%	0%-25%
Resina Colofonia	Agente espesante	0%-25%	0%-25%
Compuesto orgánico monoazoico lineal	Compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV	0,1%-4%	0%
Sal de alquilamonio	Aditivo dispersante	0%-10%	0%-10%
Copolímero de óxido de etileno y polietileno	Aditivo tensioactivo	0%-2,5%	0%-2,5%
Polisiloxano	Aditivo antiespumante	0%-2,5%	0%-2,5%

En la siguiente tabla se indica el contenido de cada metal en las tintas 11 y 12, expresado como porcentaje en peso de metal respecto del total de la composición de la tinta.

Metal	11 (% Metal en peso)	12 (% Metal en peso)
Ti	0%-1,68%	0%-1,68%

15

En la siguiente tabla se muestran los valores de L, a* y b* obtenidos.

	11	12
L	91,67-92,55	58,96-59,06
a*	-0,19-1,04	0,98-1,22
b*	2,35-2,56	0,42-0,67

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tinta destinada a la decoración y marcado sobre superficies no porosas sometidas tras su impresión a un tratamiento térmico empleando una radiación laser Ultravioleta (UV) para generar una coloración metálica que comprende:
- 5
- a. Al menos un compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV que contiene uno o varios enlaces de tipo $R-N=X-R'$, donde X es N o C, y donde R y R' contienen grupos alquilo lineales o ramificados, grupos arilo o bien mezcla de ellos.
- 10
- b. Al menos un disolvente orgánico.
- c. Al menos un compuesto organometálico soluble en el disolvente orgánico.
- d. Al menos un aditivo seleccionado entre agentes espesantes, agentes dispersantes, agentes tensioactivos, agentes antiespumantes o bien mezcla de ellos.
- 15
2. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde el porcentaje en peso del compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV está comprendido entre 0,1% y 4%.
- 20
3. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV se selecciona entre compuestos orgánicos monoazoicos lineales o ramificados, compuestos poliazóicos lineales o ramificados derivados de piridina, derivados de diazina, derivados de triazina o bien mezcla de ellos.
- 25
4. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde el compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV es soluble en el disolvente de la tinta.
- 30
5. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde el compuesto orgánico absorbedor de radiación láser UV es un pigmento dispersable en el disolvente de la tinta.

6. La composición de tinta de según la reivindicación anterior donde el tamaño de partícula del pigmento orgánico está comprendido entre 0,01micrómetros y 2 micrómetros.
- 5 7. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde el compuesto orgánico absorbedor de radiación láser Ultravioleta absorbe la radiación en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 400 nm y 100 nm.
- 10 8. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde el disolvente se selecciona entre disolvente orgánico apolar, de polaridad baja y/o media o bien mezcla de ellos.
- 15 9. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde se imprime mediante las técnicas de impresión inyección de tinta, serigrafía, huecografía, flexografía, aerografía, tampografía o pincel.
- 20 10. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde comprende aditivos adicionales seleccionados de entre agentes nivelantes, agentes reticulantes, agentes anticorrosivos, agentes coalescentes, agentes biocidas, o bien mezcla de ellos.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201530407

②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.03.2015

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5897912 A (SHAIKH AZIZ S) 27.04.1999, ejemplo 4; reivindicaciones 1-6.	1-10
X	US 7709550 B2 (AOAI TOSHIKI) 04.05.2010, columna 1, líneas 10-14; columna 3, líneas 31-38; columna 35, línea 29 – columna 67, línea 54; ejemplo 1.	1-10
X	US 7018454 B2 (WOOD MERVIN G et al.) 01.07.2004, columna 1, líneas 6-8; columna 3, líneas 34-44; columna 12, línea 57 – columna 13, línea 6; columna 15, líneas 10-14,32-56; ejemplos 1,3.	1-10
A	ES 2453390 A1 (TORRECID S A) 07.04.2014, reivindicaciones 1-23.	1-10
A	US 7579079 B2 (HUBER ADALBERT) 13.07.2006, columna 1, líneas 3-5; columna 2, línea 62 – columna 3, línea 29; columna 3, línea 56 – columna 4, línea 20.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
23.12.2015

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09D133/06 (2006.01)

C09D11/02 (2014.01)

C09D5/32 (2006.01)

B41M1/22 (2006.01)

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

C09D, B41M

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

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXP, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.12.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-10	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-10	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 5897912 A (SHAIKH AZIZ S)	27.04.1999
D02	US 7709550 B2 (AOAI TOSHIKI)	04.05.2010
D03	US 7018454 B2 (WOOD MERVIN G et al.)	01.07.2004

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

La solicitud se refiere a composiciones de tinta que comprenden un compuesto orgánico absorbente de radiación láser UV, al menos un compuesto organometálico, un disolvente orgánico y aditivos.

El documento D01 divulga tintas organometálicas formadas por octanoato de indio y octanoato de estaño, dispersos en un vehículo formado por una resina y un disolvente orgánico y que pueden incorporar compuestos absorbentes de UV como es el benzotriazol Tinuvin. Las partículas organometálicas poseen un tamaño inferior a 0,1 micrómetros. La tinta puede imprimirse mediante distintos métodos como puede ser inyección en tinta (Ejemplo 4; reivindicaciones 1-6).

El documento D02 divulga tintas para impresión formadas por dispersiones de pigmentos y colorantes en un disolvente orgánico y dispersantes y que incorporan compuestos absorbentes de radiación ultravioleta para prevenir la decoloración. Entre los pigmentos que se utilizan se encuentran compuestos organometálicos y como compuestos absorbentes de ultravioleta se pueden incorporar benzotriazoles o compuestos de diazinas, estando en las composiciones en un porcentaje del 0,5 al 15%. Dichas tintas pueden ser curadas mediante exposición a distintos tipos de radiación (columna 1, líneas 10-14; columna 3, líneas 31-38; columna 35, línea 29 □ columna 67, línea 54; Ejemplo 1).

El documento D03 divulga tintas de impresión formadas por un colorante, una sal de hidroxilamina, disolventes y aditivos como pueden ser absorbentes de UV. Como colorantes pueden utilizarse complejos organometálicos como ftalocianinas de cobre y como compuestos absorbentes de UV, distintas aminas o compuestos azoicos (columna 1, líneas 6-8; columna 3, líneas 34-44; columna 12, línea 57 - columna 13, línea 6; columna 15, líneas 10-14, líneas 32-56; Ejemplos 1 y 3).

La invención tal y como está definida en las reivindicaciones 1-10 de la solicitud se encuentra recogida en cualquiera de los documentos D01-D03 considerados por separado, careciendo por lo tanto de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).