

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 133**

51 Int. Cl.:

C08G 59/18 (2006.01)

B44C 1/17 (2006.01)

B44C 1/175 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2015 E 15202640 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 3037451**

54 Título: **Composición de unión para calcomanías**

30 Prioridad:

23.12.2014 IT BO20140722

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

05.01.2018

73 Titular/es:

**CABRO S.P.A. (100.0%)
Via Setteponti, 141
52100 Arezzo, IT**

72 Inventor/es:

BETTI, FRANCESCA

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 616 133 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 unión para calcomanías

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método de preparación de una composición de unión, a una composición de unión, a una formulación para calcomanías y a usos de la composición de unión.

La presente invención se refiere además a una calcomanía.

Antecedentes de la invención

10 Se han descrito en detalle colores basados en metales nobles para la decoración de vidrio y cerámica en el artículo de G. Landgraf en "Gold: Progress in Chemistry Biochemistry and Technology", editado por Hubert Schmidbaur, 1999, John Wiley & Sons Ltd. Pueden encontrarse artículos adicionales sobre este tema en LB. Hunt, Gold Bull. 12, (1979), 116 o G. Paret y G. Landgraf, Handbuch der Keramik, Gr. IG3 (1981).

15 Se han usado formulaciones de metales preciosos, tanto en forma líquida como de pasta, desde hace muchos años para la decoración de diferentes tipos de sustratos tales como vidrio, cerámica, porcelana, baldosas y otros sustratos basados en silicato. Estas preparaciones contienen generalmente uno o más compuestos orgánicos de metales preciosos que son sustancialmente solubles en un medio orgánico: los compuestos orgánicos típicos de metales preciosos incluyen resinatos, en particular sulforesinatos. Además, estas preparaciones contienen una o más disoluciones de compuestos organometálicos tales como resinatos, carboxilatos y alcóxidos de elementos tales como Rh, Bi, Cr, V, Ni, Co, Fe, Sn, Zr, Ta, Si, B y Al que influyen en la formación y adhesión de la película al sustrato. El resto de la formulación está representada por una combinación de al menos un disolvente y un ligando.

20 Las formulaciones de metal precioso pueden aplicarse sobre un sustrato mediante numerosos métodos, por ejemplo por medio de un cepillo manual, impresión de neopreno o tampografía. De estos métodos, la aplicación por medio de procedimientos de serigrafía en particular y procedimientos de serigrafía indirecta, también denominados calcomanías, son ciertamente muy interesantes.

25 La aplicación de calcomanías conlleva una capa decorativa que comprende una formulación de metal precioso que se aplica directamente a un soporte de calcomanía, en particular papel dotado de un recubrimiento, tal como carboximetilcelulosa, soluble en agua.

30 Las formulaciones de metal precioso para su aplicación mediante serigrafía indirecta deben contener un ligando tal como para proporcionar algunas características especiales para la preparación. En primer lugar, tras la impresión sobre el papel de calcomanía, la capa decorativa debe tener tiempos de secado aceptables (menos de 2 horas) para permitir una aplicación rápida del recubrimiento. Sin embargo, obsérvese que el secado no debe ser demasiado rápido, ya que en este caso puede no haber tiempo suficiente para transferir las formulaciones de metal precioso sobre el papel de calcomanía. Además, la capa decorativa no debe disolverse en agua, de modo que tras haberse humedecido con agua, se separa del soporte sin dañarse. Además, la capa decorativa debe caracterizarse por una buena flexibilidad de modo que puede aplicarse a sustratos que después se someten a cocción sin que se dañe el objeto decorado.

35 Muchas de las formulaciones actualmente disponibles no presentan las características anteriores de una manera satisfactoria.

40 En varios casos se ha propuesto el uso de poliaminoamidas. Según la bibliografía de patentes, pueden usarse tanto poliamidas no reactivas como poliamidas reactivas para la producción de pastas brillantes basadas en metales nobles.

Según el documento EP 0972793 A2 los aglutinantes preferidos para pastas basadas en metales nobles son resinas de poliamida, en una mezcla con una pluralidad de otras resinas. Sin embargo, las pastas brillantes basadas en metales nobles producidas con dichas resinas de poliamida tienen algunos inconvenientes.

45 Las resinas de poliamida con un peso molecular superior no siempre son compatibles con los sulforesinatos de oro y los disolventes usados para la producción de pastas basadas en metales nobles, lo cual da como resultado la opacificación de la decoración dorada cocida.

Con frecuencia la elasticidad de las pastas no es suficiente, de modo que durante la transferencia, si las calcomanías se estiran significativamente, pueden formarse pequeñas grietas.

50 La estabilidad en conservación de las calcomanías no es suficiente, ya que a lo largo del tiempo se produce friabilidad que también conduce a la formación de grietas.

Con frecuencia la adhesión de las pastas brillantes basadas en metales nobles a la pintura de transferencia no es óptima y, por este motivo, durante la transferencia pueden producirse desprendimientos de partes de la preparación

dorada.

5 Para eliminar estos inconvenientes, el documento EP 1559693 sugiere el uso de poliamidas reactivas (poliaminoamidas) como aglutinantes en las pastas basadas en metales nobles para serigrafía directa e indirecta. Normalmente estos aglutinantes se usan como endurecedores para resinas epoxídicas en la industria de la pintura, pero en este caso se usan como único aglutinante. En esta patente, en particular, se describe que se prefieren poliamidas que pueden obtenerse a partir de una reacción de condensación entre un ácido graso polimérico y una polietilenpoliamina. Se caracterizan por grupos de amina libre en la cadena principal. Sin embargo, las formulaciones propuestas por este documento también han demostrado ser decididamente insatisfactorias.

10 Los inconvenientes de este tipo de aglutinante son los siguientes. Los aglutinantes pueden oscilar entre líquido y pegajoso y por tanto sólo parte de los productos son adecuados para este fin, dado que en el caso del uso de aglutinantes líquidos, el secado físico necesario de las pastas basadas en metales nobles no es posible. Una parte adicional de estos aglutinantes son parcialmente solubles en agua, de modo que en el caso de empapado prolongado en agua de las calcomanías existe el riesgo de que la pasta impresa basada en metales nobles se disuelva y, después de un tiempo, se desprenda de la pintura de transferencia. Por este motivo, se usan casi
15 exclusivamente poliamidas reactivas con alto peso molecular que oscilan entre viscosas y semisólidas. Un inconveniente adicional se encuentra en la alta reactividad de los grupos de amina libre que puede conducir a reacciones de gelación incontrolables de las pastas. Para evitar este problema, según el documento EP1559693 B1, la poliamida reactiva se "desactiva". La desactivación tiene lugar mediante reacción con ácidos, por ejemplo ácido acético, ácido propiónico, ácido etilhexanoico, o con epóxidos. Según las instrucciones del inventor, se recomienda
20 un exceso molar de los agentes de desactivación de 2-5 veces.

A pesar de estas desactivaciones, con frecuencia las pastas basadas en metales nobles no pueden estabilizarse. En el caso de conservación prolongada y uso posterior, pueden producirse aumentos en la viscosidad que hacen que un uso adicional sea imposible, porque las pastas ya no pueden aplicarse por serigrafía.

25 El documento GB1437326 da a conocer una calcomanía que comprende una capa de adhesivo sobre marcas de tinta sobre un soporte temporal o marcas de tinta sobre una película de soporte transferible con las marcas. Las marcas de tinta y/o la película de soporte comprenden un material que incluye polímero epoxídico que se ha formado *in situ* sobre el soporte temporal.

30 El documento US2001018483 se refiere a una preparación de metal noble para producir decoraciones de metal noble sobre sustratos que pueden someterse a cocción decorativa mediante impresión directa e impresión indirecta (técnica de transferencia).

El documento US5025100 da a conocer derivados de amina tetrafuncionales de diglicidil éteres de bisfenol A que son líquidos a temperaturas ambientales y que son útiles como agentes de curado para resinas epoxídicas.

35 El documento US4348505 da a conocer a un aducto líquido preparado a partir de la reacción de una amina, un compuesto de poliepóxido con una funcionalidad mayor de 2, y, opcionalmente, un diglicidil éter de bisfenol A y/o el equivalente hidrogenado del mismo, un acelerador o un disolvente adecuado; continuando la reacción hasta que no hay más grupos epoxi activos disponibles. Los aductos son útiles como agentes de curado para resinas epoxídicas en aplicaciones curadas tanto a temperatura ambiente como por calor para producir recubrimientos protectores de propiedades superiores.

40 El documento XP002744040 (base de datos WPI, semana 198636 – documento JP S61 163971) da a conocer que una superficie interior de una tubería se recubre con una composición de dos tipos de líquido que comprende el componente principal que consiste en resina epoxídica de tipo bisfenol y un endurecedor que comprende aducto de poliamida-amina.

45 El documento WO2015083123 se refiere a un método para preparar una composición de aglutinante para una formulación basada en metales preciosos para calcomanías; el método proporciona hacer que una poliamina y al menos un ácido dicarboxílico reaccionen para obtener una poliaminoamida.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la preparación de una composición de unión, una composición de unión, una formulación para calcomanías, usos de la composición de unión y una calcomanía, que superen, al menos parcialmente, los inconvenientes de la técnica conocida y al mismo tiempo sean fáciles y económicos de producir.

50 Sumario

Según la presente invención se proporcionan un método de preparación de una composición de unión, una composición de unión, una formulación para calcomanías, usos de la composición de unión y una calcomanía tal como se reivindica en las siguientes reivindicaciones independientes y, preferiblemente, en una cualquiera de las reivindicaciones que dependen directa o indirectamente de las reivindicaciones independientes.

55 Mediante el término "metales preciosos" quiere decirse metales tales como platino, paladio, plata y oro.

En el presente texto "C_x-C_y" se refiere a un grupo o a una molécula que tiene de x a y átomos de carbono.

Descripción detallada

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para preparar una composición de unión para una formulación (brillante) para calcomanías basadas en metales, en particular basadas en metales preciosos.

- 5 El método comprende una primera etapa de mezclado, durante la cual (al menos) una poliamina y (al menos) un epoxicompuesto con al menos dos grupos funcionales epoxi se mezclan entre sí (y se obtiene una primera mezcla).

En particular, durante la primera etapa de mezclado, la poliamina y el epoxicompuesto reaccionan entre sí (y se obtiene un producto intermedio). Según algunas realizaciones, durante la primera etapa de mezclado, se proporciona calor (a la poliamina y al epoxicompuesto, más precisamente a la primera mezcla). En particular, de esta manera (por medio del calor proporcionado) la poliamina y el epoxicompuesto reaccionan entre sí.

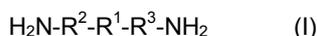
10 Ventajosamente (pero no necesariamente), el método comprende una etapa de adición, durante la cual se añade una resina epoxídica (a la primera mezcla; más precisamente, al producto intermedio). En particular, durante la etapa de adición, la primera mezcla (más precisamente, el producto intermedio) y la resina epoxídica se mezclan entre sí (de modo que se obtenga una segunda mezcla).

15 Más en particular, durante la etapa de adición, la primera mezcla (más precisamente, el producto intermedio) y la resina epoxídica reaccionan entre sí. Según algunas realizaciones, durante la etapa de adición, se suministra calor (a la primera mezcla y a la resina epoxídica, más precisamente a la segunda mezcla). En particular, de esta manera (por medio del calor suministrado) la primera mezcla (más precisamente el producto intermedio) y la resina epoxídica reaccionan entre sí.

20 Según algunas realizaciones, la etapa de adición es (al menos parcialmente) posterior a la primera etapa de mezclado. Según algunas variaciones, la resina epoxídica puede combinarse con la poliamina y el epoxicompuesto antes de que reaccionen.

La poliamina es C₂₅-C₄₀ (en particular, C₃₀-C₄₀; más en particular, C₃₂-C₃₈) y tiene (al menos) dos grupos funcionales de amina. En particular, la poliamina tiene (al menos) dos grupos funcionales de amina primaria.

25 Ventajosamente la poliamina comprende (es) (al menos) una diamina que tiene la fórmula estructural I:



en la que R² y R³ son, cada uno independientemente del otro, un grupo alifático lineal (o ramificado) C₅-C₁₅ (en particular, C₆-C₁₁; más en particular, C₇-C₁₀) y R¹ es un grupo alifático C₁₅-C₃₀ (en particular, C₁₆-C₂₂; más en particular, C₁₈-C₂₀).

30 En este texto, "alifático" significa, a menos que se especifique lo contrario, un hidrocarburo no aromático y no sustituido, saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico. Ejemplos no limitativos de grupos alifáticos son: t-butilo, etenilo, 1 ó 2-propenilo, ciclohexilo.

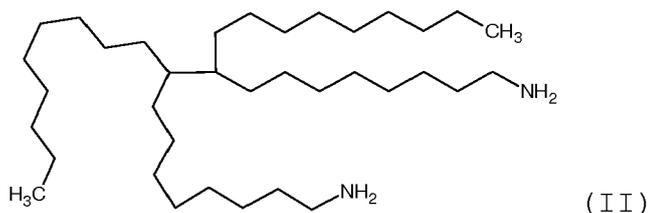
Según algunas realizaciones, R² y R³ son, cada uno independientemente del otro, un alquilo lineal (o ramificado) C₅-C₁₅ (en particular, C₆-C₁₁; más en particular, C₇-C₁₀).

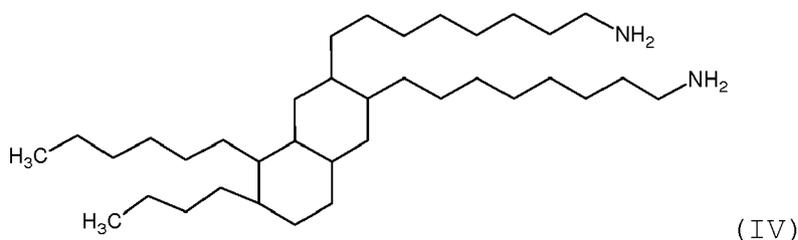
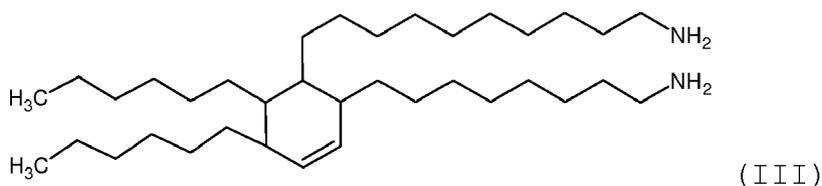
35 En el presente texto, "alquilo" significa un grupo alifático saturado (es decir, un grupo alifático sin dobles o triples enlaces carbono-carbono). Ejemplos no limitativos de alquilos son: metilo, n-propilo, t-butilo, ciclohexilo.

Según algunas realizaciones, la poliamina comprende una mezcla de diaminas (cada una de las cuales, independientemente de las otras, se define como se indicó anteriormente).

40 En particular, la poliamina se selecciona del grupo que consiste en: Priamine 1074, Priamine 1071, Priamine 1073 y una combinación de las mismas.

En algunos casos, la poliamina comprende (es) una diamina seleccionada del grupo que consiste en:





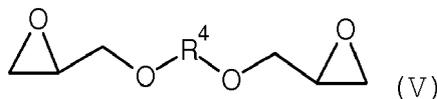
y una combinación de las mismas.

Según realizaciones específicas, la poliamina es Priamine 1074.

- 5 Según algunas realizaciones, la resina epoxídica se basa en bisfenol A.

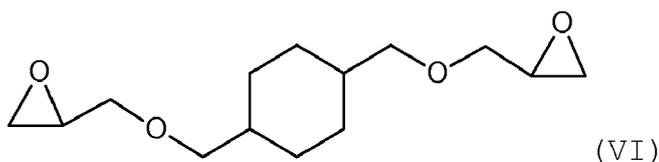
En particular, la resina epoxídica se selecciona del grupo que consiste en: GT 7072 (Huntsman), GY 298 (Huntsman), GY 250 (Huntsman), YD 128 (Kukdo Chemical Co.), YD 017 (Kukdo Chemical Co.), YD172 (Kukdo Chemical Co.), GT 7071 (Huntsman) (y una combinación de las mismas). Según realizaciones específicas, la resina epoxídica comprende (más precisamente, es) GY 250.

- 10 Ventajosamente, el epoxicompuesto tiene la fórmula V:



en la que R⁴ es un grupo (alifático) C₃-C₁₅ (en particular, C₄-C₁₀; más en particular, C₆-C₁₀). En particular, R⁴ es un grupo C₆-C₁₀ (más precisamente, C₇-C₉). Según realizaciones específicas, R⁴ comprende (es) un anillo C₄-C₇ (en particular, C₅-C₆; más precisamente, un ciclohexilo). Ventajosamente, R⁴ es un alquilo.

- 15 Según realizaciones específicas, el epoxicompuesto comprende (es) diglicidil éter de 1,4-ciclohexanodimetanol que tiene la fórmula VI:



- 20 Ventajosamente (pero no necesariamente), el método comprende una segunda etapa de mezclado, que es (al menos parcialmente) posterior a la primera etapa de mezclado y durante la cual se añade un ácido orgánico (a la segunda mezcla). Según algunas realizaciones, el ácido orgánico comprende (es) un ácido monocarboxílico C₁-C₁₀ (en particular, C₁-C₈). Por ejemplo, el ácido orgánico se selecciona del grupo que consiste en: ácido 2-etilhexanoico, ácido acético, ácido propiónico y una combinación de los mismos.

Según algunas realizaciones, el ácido orgánico es C₁-C₄ (más precisamente, C₂-C₄). En particular, el ácido orgánico es ácido acético y/o ácido propiónico (en particular, ácido acético).

- 25 Más precisamente, durante la segunda etapa de mezclado, el ácido orgánico reacciona con la segunda mezcla (o parte de la misma).

En particular, durante la segunda etapa de mezclado se añade un disolvente orgánico (a la segunda mezcla) (de modo que se obtenga la composición de unión). Ventajosamente, durante la etapa de adición se suministra calor (a la segunda mezcla y al ácido orgánico; en particular, a la segunda mezcla, al ácido orgánico y al disolvente orgánico).

- 30

En particular, la segunda etapa de mezclado es posterior a la primera etapa de mezclado.

La primera y la segunda etapa de mezclado pueden ser (parcialmente) simultáneas.

Según algunas realizaciones, la etapa de adición es (al menos parcialmente) previa a la segunda etapa de mezclado.

Ventajosamente, el disolvente orgánico es un disolvente aprótico polar. En particular, el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en: ciclohexanona, ciclohexanol y una combinación de los mismos.

- 5 Ventajosamente, la razón molar entre el ácido orgánico y el disolvente orgánico oscila entre 1/5 (en particular, 1/4,5) y 1/3 (en particular 1/3,5).

Según algunas realizaciones, la primera etapa de mezclado se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 140°C y 200°C. En particular, la primera etapa de mezclado tiene una duración que oscila entre 5 minutos y 25 minutos (más precisamente, 15 minutos). Más precisamente, una vez transcurrido este tiempo, se añade la resina epoxídica (etapa de adición).

- 10

Según algunas realizaciones, la etapa de adición se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 120°C y 200°C. En particular, tras la primera fase de mezclado se disminuye la temperatura de modo que sea menor de 150°C (en particular, mayor de 100°C), entonces se añade la resina epoxídica y posteriormente se eleva la temperatura de modo que sea mayor de 150°C (en particular, menor de 180°C) (hasta que se disuelve la resina epoxídica).

- 15 Ventajosamente, durante la etapa de adición (tras haberse añadido la resina epoxídica a la primera mezcla, en particular al producto intermedio), la temperatura (de la segunda mezcla) se mantiene por encima de 150°C (en particular, por debajo de 180°C) durante un tiempo que oscila entre 5 minutos (en particular, 10 minutos) y 25 minutos (en particular, 20 minutos).

- 20 Ventajosamente, la segunda etapa de mezclado se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 100°C y 140°C. En particular, la segunda etapa de mezclado tiene una duración de desde 10 hasta 30 minutos.

Ventajosamente, la razón en peso entre la poliamina y la resina epoxídica es de al menos 5,9/1 (en particular, al menos 5,94/1). Más precisamente, la razón en peso entre la poliamina y la resina epoxídica es de hasta 11/1 (en particular, hasta 10,5/1).

- 25 Ventajosamente, la razón molar entre la poliamina y el epoxicompuesto oscila entre 1,5/1 y 3/1. Más precisamente, la razón molar entre la poliamina y el epoxicompuesto oscila entre 2/1 y 2,5/1.

Según algunas realizaciones, la razón molar entre la poliamina y el disolvente orgánico oscila entre 1/6 y 1/9.

- 30 Ventajosamente, el peso del epoxicompuesto oscila entre el 6% (en particular, el 6,8%) y el 8% (en particular, el 7,5%) en peso con respecto al peso global de la composición de unión. Según algunas realizaciones, el peso de la poliamina oscila entre el 30% (en particular, el 34%) y el 40% (en particular, el 37%) en peso con respecto al peso global de la composición de unión. Según algunas realizaciones, el peso de la resina epoxídica oscila entre el 3% (en particular, el 4%) y el 8% (en particular, el 6%) en peso con respecto al peso global de la composición de unión.

- 35 Según realizaciones particulares, el peso del ácido orgánico oscila entre el 4% (en particular, el 6%) y el 9% (en particular, el 7,5%) en peso con respecto al peso global de la composición de unión. En particular, el peso del disolvente orgánico oscila entre el 40% (en particular el 44%) y el 60% (en particular, el 58%) en peso con respecto al peso global de la composición de unión.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición (brillante) de unión que puede obtenerse (en particular, se obtiene) con el método del primer aspecto de la presente invención.

La composición de unión según el segundo aspecto se usa para preparar una formulación basada en metales (preciosos) para calcomanías.

- 40 Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una formulación (brillante) para calcomanías basada en metales (en particular, metales preciosos) que comprende una composición de unión según el segundo aspecto de la presente invención.

La composición de unión según el segundo aspecto se usa para preparar una formulación basada en metales preciosos para calcomanías.

- 45 Más precisamente, la formulación para calcomanías comprende desde el 17% hasta el 27% (en particular, del 20% al 25%), en peso, con respecto al peso global de la formulación para calcomanías, de la composición de unión.

- 50 Según algunas realizaciones, la formulación para calcomanías comprende un segundo aglutinante. Más precisamente, la formulación para calcomanías comprende desde el 7% hasta el 13% (en particular, del 8% al 12%), en peso, con respecto al peso global de la formulación para calcomanías, del segundo aglutinante. Según algunas realizaciones, el segundo aglutinante comprende (es) una disolución de colofonia (en particular, en aceite de espliego).

- 5 En particular, la formulación comprende además al menos un compuesto orgánico que comprende un metal (precioso). En algunos casos, la formulación comprende al menos dos compuestos orgánicos, comprendiendo cada uno un metal (precioso) relativo. Según algunas realizaciones, el (cada) compuesto orgánico comprende (más precisamente, es) un sulforesinato de un metal precioso. Alternativa o adicionalmente, el (cada) compuesto orgánico comprende un metal precioso seleccionado de oro o plata.
- En particular, el compuesto orgánico que comprende un metal precioso se selecciona del grupo que consiste en: sulforesinato de oro, sulforesinato de plata (y una combinación de los mismos).
- 10 Ventajosamente, el contenido en compuesto orgánico que comprende un metal precioso (o la suma de los contenidos de compuestos orgánicos que comprenden un metal precioso) en la formulación para calcomanías es tal que el porcentaje en peso del/de los metal(es) precioso(s) es de al menos el 9% (en particular, hasta el 15%) con respecto al peso global de la formulación para calcomanías.
- 15 Según algunas realizaciones, la formulación para calcomanías comprende al menos el 6% (en particular, hasta el 15%) en peso con respecto al peso global de la formulación para calcomanías de oro. Alternativa o adicionalmente, la formulación para calcomanías comprende al menos el 1% (en particular, hasta el 4%) en peso con respecto al peso global de la formulación para calcomanías de plata.
- 20 Según algunas realizaciones, el sulforesinato de oro contiene oro a aproximadamente el 60% y el sulforesinato de plata, plata a aproximadamente el 47%. Alternativamente, también es posible usar sulforesinatos que contienen diferentes porcentajes de metal precioso. Por ejemplo, hay disoluciones de sulforesinato de oro con una concentración de oro al 30%, al 40% o al 45%, y disoluciones de sulforesinato de plata con una concentración de plata al 20%, al 25% comercialmente disponibles.
- Los compuestos orgánicos que comprenden un metal precioso permiten obtener el efecto visual característico (en particular, color y brillo) en la decoración. Según realizaciones alternativas, en lugar de los compuestos orgánicos que comprenden un metal precioso, pueden usarse compuestos orgánicos (alcóxidos y/o resinatos) que contienen otros metales (tales como Fe, Mn, Co, etc.). En estos casos se obtendrán efectos visuales diferentes.
- 25 Ventajosamente, la formulación para calcomanías comprende además un compuesto de un metal no precioso seleccionado del grupo que consiste en: resinato, carboxilato, alcóxido (y una combinación de los mismos). Según algunas realizaciones específicas, el compuesto del metal no precioso es un resinato de un metal no precioso o una mezcla de resinatos de los metales no preciosos.
- 30 En particular, el metal no precioso se selecciona del grupo que consiste en: elementos tales como Ru, Os, Rh, Bi, Cr, V, Ni, Co, Fe, Sn, Zr, Ta, Si, B, Al (y una combinación de los mismos).
- En particular, el resinato se selecciona del grupo que consiste en: resinato de rodio, resinato de cromo, resinato de silicio, resinato de bismuto, resinato de rutenio, resinato de osmio, resinato de vanadio (y una combinación de los mismos).
- 35 En particular, el carboxilato se selecciona del grupo que consiste en: carboxilato de rodio, carboxilato de cromo, carboxilato de silicio, carboxilato de bismuto, carboxilato de rutenio, carboxilato de osmio, carboxilato de vanadio (y una combinación de los mismos).
- 40 En particular, el alcóxido se elige del grupo que consiste en: alcóxido de rodio, alcóxido de cromo, alcóxido de silicio, alcóxido de bismuto, alcóxido de rutenio, alcóxido de osmio, alcóxido de vanadio (y una combinación de los mismos).
- Según algunas realizaciones, el peso del compuesto de metal no precioso (o la suma de los pesos de dichos compuestos) oscila entre el 2,0% y el 8,0% (en particular, entre el 2,5% y el 6%) del peso global de la formulación para calcomanías.
- 45 Ventajosamente, la formulación para calcomanías comprende además al menos un agente tixotrópico. Según algunas realizaciones, la formulación comprende desde el 3% hasta el 4,5% en peso del agente tixotrópico con respecto al peso global de la formulación para calcomanías.
- En particular, el agente tixotrópico comprende (es) un hidrogenado derivado de aceite de ricino. Por ejemplo, el agente tixotrópico es una amida, tal como los productos comercializados con el nombre Flowtone ST y Crayvallac Super (Cray Valley) respectivamente, o ISCATIX ISP e ISCATIX SR (ISCA), o los productos análogos suministrados por Elementis Specialties.
- 50 Ventajosamente, la formulación para calcomanías comprende además al menos un agente antiespumante. Según algunas realizaciones, la formulación comprende desde el 1% hasta el 4% en peso del agente antiespumante con respecto al peso global de la formulación para calcomanías.
- Según algunas realizaciones, el agente antiespumante es un aceite basado en silicona tal como, por ejemplo, las disoluciones de polisiloxanos, Dynoadd F-404 (Dynea), PAT ADD AF 70 (Patcham), DAPRO DF 5300 (Elementis

Specialties), Byk 065 (Byk).

La formulación para calcomanías (según el tercer aspecto de la presente invención) puede usarse (variando ligeramente la composición si es necesario) para aplicar calcomanías tanto sobre vidrio como sobre cerámica.

5 Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de la composición de unión según el segundo aspecto para la preparación de una formulación basada en metales (preciosos) para calcomanías (más precisamente, una formulación basada en metales para calcomanías del tercer aspecto de la presente invención).

10 En particular, la preparación de la formulación para calcomanías conlleva una etapa de mezclado, durante la cual (sustancialmente a temperatura ambiental, aproximadamente 25°C) al menos un compuesto orgánico que comprende un metal precioso (según algunas realizaciones, también no precioso) se mezcla con un disolvente orgánico adicional y la composición de unión según el segundo aspecto de la presente invención.

El disolvente orgánico adicional es igual al o diferente del disolvente orgánico descrito con respecto al primer aspecto de la presente invención. En particular, el disolvente orgánico adicional se selecciona del grupo que consiste en ciclohexanol, aceite esencial de pino, aceite esencial de lavanda, aceite esencial de eucalipto, aceite esencial de espliego (y una combinación de los mismos).

15 Ventajosamente, durante la etapa de mezclado, al menos un compuesto de metal no precioso se mezcla junto con el compuesto orgánico que comprende un metal precioso, el disolvente y la composición de unión.

20 Según algunas realizaciones, la mezcla obtenida durante la etapa de mezclado se calienta (ventajosamente hasta una temperatura que oscila entre 65°C y 85°C). Ventajosamente, también se añade (a esta última temperatura) a al menos un agente tixotrópico y después (tras llevar la temperatura de la mezcla aproximadamente a la temperatura ambiental, aproximadamente 25°C) a al menos un agente antiespumante de modo que se obtenga la formulación para calcomanías.

Ventajosamente, el compuesto orgánico que comprende un metal precioso y el compuesto del metal no precioso se definen, independientemente uno de otro, tal como se indica para el tercer aspecto de la presente invención.

25 Según algunas realizaciones específicas (evidentemente también con respecto al tercer aspecto de la presente invención), la suma de los pesos de la composición de unión, de la composición orgánica, del resinato, del agente tixotrópico, del agente antiespumante y del disolvente orgánico adicional es de al menos el 95% (en particular, al menos el 98%; más precisamente, al menos el 99%) del peso de la formulación para calcomanías.

Según algunas realizaciones, entonces se tritura la formulación para calcomanías para eliminar cualquier irregularidad.

30 Según un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona una calcomanía para la producción de una decoración sobre un sustrato, comprendiendo dicha calcomanía un soporte (por ejemplo compuesto por papel) y una capa para la formación de la decoración (y una capa de recubrimiento).

Según algunas realizaciones, la capa para la formación de la decoración comprende una composición de unión según el segundo aspecto de la presente invención.

35 Ventajosamente, la calcomanía se obtiene siguiendo el uso según el cuarto aspecto de la presente invención.

En particular, la capa para la formación de la decoración comprende (más precisamente, consiste en) la formulación para calcomanías según el tercer aspecto de la presente invención.

Características adicionales de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción de algunos ejemplos simplemente ilustrativos y no limitativos.

40 Ejemplo 1

Producción de las resinas

Se llevaron a cabo algunas pruebas experimentales.

Lista de las resinas epoxídicas sometidas a prueba:

Tabla 1

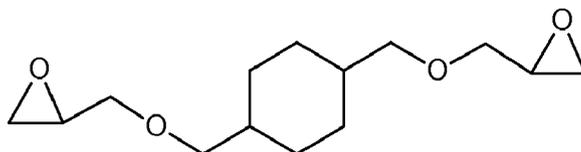
| Resina | Nombre | Proveedor |
|--------|--------|--------------------|
| 1 | GY 250 | Huntsman |
| 2 | YD 128 | Kukdo Chemical Co. |
| 3 | YD 017 | Kukdo Chemical Co. |
| 4 | YD 172 | Kukdo Chemical Co. |

| | | |
|---|---------|----------|
| 5 | GT 7071 | Huntsman |
|---|---------|----------|

Componentes adicionales usados:

Diamina dimérica (poliamina): Priamine 1074 (547 g/mol) (Croda Coatings and Polymers)

Monómero epoxídico (epoxicompuesto): diglicidil éter de 1,4-ciclohexanodimetanol (256,34 g/mol) (Sigma Aldrich), que tiene la siguiente fórmula estructural VI:



(VI)

5

Ciclohexanona: (98,1 g/mol) (Sigma Aldrich)

Ciclohexanol: (100,16 g/mol) (Sigma Aldrich)

Ácido acético: (60,05 g/mol) (Sigma Aldrich)

Procedimiento seguido

- 10 Manteniendo una agitación constante, se calentaron los componentes 1 y 2 hasta una temperatura de 170°C y se mantuvo esta temperatura durante 10 minutos. Se interrumpió el calentamiento y se dejó disminuir la temperatura hasta 140°C. Una vez a T = 140°C, se añadió el componente 3. Se calentó de nuevo hasta T = 170°C y se mantuvo esta temperatura durante 15 minutos. Se interrumpió el calentamiento hasta que se alcanzó una temperatura de 120°C. Una vez a T = 120°C, se añadieron los componentes 4, 5 y 6. Se mantuvo la temperatura durante 15 20 minutos. Se llevó de vuelta al 100% en peso con ciclohexanona.

Formulaciones sometidas a prueba

a)

| | | |
|---|--------------------|-------|
| 1 | Diamina dimérica | 35,1% |
| 2 | Monómero epoxídico | 7,0% |
| 3 | Resina 1 | 4,9% |
| 4 | Ciclohexanona | 23,0% |
| 5 | Ciclohexanol | 23,0% |
| 6 | Ácido acético | 7,0% |

b)

| | | |
|---|--------------------|-------|
| 1 | Diamina dimérica | 35,1% |
| 2 | Monómero epoxídico | 7,4% |
| 3 | Resina 1 | 3,5% |
| 4 | Ciclohexanona | 23,5% |
| 5 | Ciclohexanol | 23,5% |
| 6 | Ácido acético | 7,0% |

c)

| | | |
|---|--------------------|-------|
| 1 | Diamina dimérica | 35,1% |
| 2 | Monómero epoxídico | 7,0% |
| 3 | Resina 2 | 5,9% |
| 4 | Ciclohexanol | 22,5% |
| 5 | Ciclohexanona | 22,5% |
| 6 | Ácido acético | 7,0% |

20 d)

| | | |
|---|--------------------|-------|
| 1 | Diamina dimérica | 35,1% |
| 2 | Monómero epoxídico | 7,0% |
| 3 | Resina 3 | 5,9% |
| 4 | Ciclohexanol | 22,5% |
| 5 | Ciclohexanona | 22,5% |
| 6 | Ácido acético | 7,0% |

e)

| | | |
|---|--------------------|-------|
| 1 | Diamina dimérica | 35,1% |
| 2 | Monómero epoxídico | 7,0% |
| 3 | Resina 4 | 5,9% |
| 4 | Ciclohexanona | 22,5% |
| 5 | Ciclohexanol | 22,5% |
| 6 | Ácido acético | 7,0% |

f)

| | | |
|---|--------------------|-------|
| 1 | Diamina dimérica | 35,1% |
| 2 | Monómero epoxídico | 7,0% |
| 3 | Resina 5 | 5,9% |
| 4 | Ciclohexanona | 22,5% |
| 5 | Ciclohexanol | 22,5% |
| 6 | Ácido acético | 7,0% |

Ejemplo 2

Uso de las resinas producidas (ejemplo 1) para la producción de una pasta para calcomanías

5

Tabla 2

| Componentes | Cantidad (%) |
|--|--------------|
| Disolución de sulforesinato de oro (Au al 30%) | 32,0 |
| Disolución de sulforesinato de plata (Ag al 20%) | 12,0 |
| Disolución de resinato de rodio (Rh al 5%) | 1,0 |
| Disolución de resinato de cromo (Cr al 6%) | 1,0 |
| Disolución de resinato de Si (Si al 13%) | 0,5 |
| Disolución de resinato de bismuto (Bi al 8%) | 1,0 |
| Colofonia en aceite esencial de espliego | 10,0 |
| Aceite esencial de lavanda | 7,5 |
| Ciclohexanol | 7,5 |
| Resina (n.º) en ciclohexanona | 22,0 |
| Agente tixotrópico | 2,5 |
| Agente antiespumante | 3,0 |

Se pesaron y se mezclaron todos los componentes de las formulaciones que pueden usarse excepto por el agente tixotrópico y el agente antiespumante.

10 Se mantuvo cada formulación con agitación y se calentó hasta una temperatura de 80°C. Una vez alcanzada esta temperatura, se añadió el agente tixotrópico en la cantidad facilitada en la formulación. Manteniendo una agitación constante y exhaustiva, se interrumpió el calentamiento y se dejó enfriar la formulación. Una vez que la formulación volvió a la temperatura ambiental, se añadió el agente antiespumante.

Se mantuvo la formulación con agitación exhaustiva constante durante al menos 15 minutos.

Una vez completada la fase de agitación, tras una espera de algunas horas, se inició el procedimiento de trituración.

15 Entonces se imprimieron las formulaciones con un tejido de nailon de 120 hilos sobre un soporte de papel, se secaron y se recubrieron con colodión 0693 (Ruger & Guenzel). Tras secar el recubrimiento, se aplicó la decoración sobre el soporte deseado y se sometió a tratamiento térmico. La aplicación de la decoración sobre el soporte conllevó el uso de los siguientes instrumentos: un recipiente que contenía agua con una dimensión suficiente para la inmersión de la calcomanía (si es posible, se usa agua desmineralizada), una espátula de goma flexible blanda para su uso para unir la calcomanía a la superficie del soporte, una tela empapada y un par de tijeras.

20 Para aplicar la calcomanía sobre el soporte, en primer lugar se recortó la parte que iba a transferirse y se sumergió dicha parte en agua durante al menos 2 minutos. Una vez transcurrido dicho periodo, se retiró la calcomanía del agua y, sujetándola entre los dedos, se movió la parte que contenía el recubrimiento con respecto al papel por medio de un movimiento deslizante. Se depositó la parte de la calcomanía que contenía el recubrimiento, que sobresalía en la posición elegida para la aplicación, sobre la superficie de aplicación. Manteniendo firmemente la parte con el recubrimiento en su posición, siguió sacándose el papel desde abajo por medio de un movimiento deslizante hasta que se retiró. Se usó la espátula de goma para eliminar el agua y cualquier burbuja de aire bajo la película con el recubrimiento. Entonces se coció el soporte.

25

Se analizaron diferentes propiedades de todas las pastas producidas para calcomanías para establecer si las

diversas resinas podían usarse o no.

Tabla 3

| | | | |
|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Disolución de resina n.º | a | b | C |
| Procedimiento de producción | convencional | convencional | convencional |
| Propiedades de impresión (marco de 120 hilos de nailon) | Impresión uniforme y no pegajosa | Impresión uniforme y no pegajosa | Impresión uniforme y no pegajosa |
| Tiempo de secado (minutos) | 75 | 75 | 60 |
| Disolución en agua (control tras 30 minutos) | No se disuelve | No se disuelve | No se disuelve |
| Elasticidad de la calcomanía (evaluada durante la fase de aplicación) | convencional | convencional | convencional |
| Resultado de la cocción (T = 780°C) | Muy brillante y amarillo | Muy brillante y amarillo | Muy brillante y amarillo |

Tabla 4

| | | | |
|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Disolución de resina n.º | d | e | F |
| Procedimiento de producción | convencional | convencional | convencional |
| Propiedades de impresión (marco de 120 hilos de nailon) | Impresión uniforme y no pegajosa | Impresión uniforme y no pegajosa | Impresión uniforme y no pegajosa |
| Tiempo de secado (minutos) | 75 | 75 | 75 |
| Disolución en agua (control tras 30 minutos) | No se disuelve | No se disuelve | No se disuelve |
| Elasticidad de la calcomanía (evaluada durante la fase de aplicación) | convencional | convencional | convencional |
| Resultado de la cocción (T = 780°C) | Muy brillante y amarillo | Muy brillante y amarillo | Muy brillante y amarillo |

- 5 Los resultados obtenidos demuestran que todas las pastas sometidas a prueba pueden usarse con fines decorativos, habiendo demostrado propiedades sorprendentemente buenas.

Ejemplo 3

También se sometió a prueba la siguiente formulación según el procedimiento notificado a continuación.

g)

| | | |
|---|-----------------------------|-------|
| 1 | Priamine 1074 (1071 ó 1073) | 35,9% |
| 2 | Diglicidil éter | 10,3% |
| 3 | Ciclohexanona | 4,1% |
| 4 | Ácido acético | 7,7% |

- 10 Se mezclaron los componentes 1 y 2 con agitación, calentando hasta 150°C. Una vez alcanzada esta temperatura, se mantuvo durante 30 minutos. Posteriormente, se dejó enfriar, siempre con agitación, hasta una temperatura de 100°C. En este punto, se añadieron los componentes 3 y 4. Se calentó de nuevo hasta 120°C y se mantuvo dicha temperatura durante 20 minutos. Se llevó de vuelta al 100% en peso con ciclohexanona.

Para la preparación de las pastas para calcomanías y las pruebas relativas, se usó el procedimiento descrito en el ejemplo 2.

- 15 Los resultados para los tiempos de secado, capacidad de impresión, color y reactividad son los mismos independientemente de la Priamine usada.

Reactividad: buena = convencional

Capacidad de impresión: buena

Tiempos de secado: 90 minutos

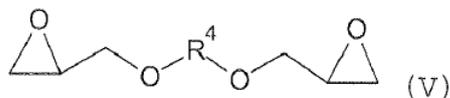
- 20 Color y brillo de la cocción: buenos

Comparando las pruebas de los ejemplos 1 y 2 con las del ejemplo 3, se observó experimentalmente que la adición de la resina epoxídica (pruebas de los ejemplos 1 y 2) permite sorprendentemente no sólo obtener una película metálica mucho más uniforme sino también tiempos de secado incluso más cortos que los de la resina del ejemplo

3, que ya son buenos. Una película metálica más uniforme permitió obtener colores más intensos y, sobre todo, mucho más brillantes, mejorando considerablemente la calidad decorativa de la formulación de la pasta para calcomanías.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de una composición de unión para una formulación para calcomanías basadas en metales, en particular basadas en metales preciosos; el método comprende una primera etapa de mezclado, durante la cual al menos una poliamina y al menos un epoxicompuesto con al menos dos grupos funcionales epoxi se mezclan entre sí; siendo dicha poliamina C₂₅-C₄₀ y teniendo al menos dos grupos funcionales de amina; y una etapa de adición, durante la cual se añade una resina epoxídica.
2. Método según la reivindicación 1, en el que la razón en peso entre la poliamina y la resina epoxídica es al menos de 5,9/1 (en particular, hasta 11/1); en particular, la razón molar entre la poliamina y el epoxicompuesto es de desde 1,5/1 hasta 3/1; siendo dicha poliamina C₃₀-C₄₀.
3. Método según una de las reivindicaciones anteriores y que comprende una segunda etapa de mezclado, que es posterior a la primera etapa de mezclado y durante la cual se añaden un ácido orgánico, que es monocarboxílico y C₁-C₈, y un disolvente orgánico (de modo que se obtenga la composición de unión); la etapa de adición es al menos parcialmente posterior a la primera etapa de mezclado y al menos parcialmente previa a la segunda etapa de mezclado.
4. Método según la reivindicación 3, en el que, en particular, la segunda etapa de mezclado se lleva a cabo a una temperatura de desde 100°C hasta 140°C durante un periodo de tiempo de desde 10 hasta 30 minutos.
5. Método según la reivindicación 3 ó 4, en el que el disolvente orgánico es un disolvente aprótico polar y, en particular, se elige del grupo que consiste en: ciclohexanona, ciclohexanol, y una combinación de los mismos; la razón molar entre la poliamina y el disolvente orgánico es de desde 1/6 hasta 1/9; la razón molar entre la poliamina y el epoxicompuesto es de desde 2/1 hasta 2,5/1; la razón en peso entre la poliamina y la resina epoxídica es de hasta 10,5/1; en particular, el ácido monocarboxílico es ácido acético.
6. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el peso del epoxicompuesto oscila desde el 6% (en particular, desde el 6,8%) hasta el 8% (en particular, hasta el 7,5%) en peso con relación al peso total de la composición de unión; el peso de la poliamina oscila desde el 30% (en particular, desde el 34%) hasta el 40% (en particular, hasta el 37%) en peso con relación al peso total de la composición de unión; el peso de la resina epoxídica oscila desde el 3% (en particular, desde el 4%) hasta el 8% (en particular, hasta el 6%) en peso con relación al peso total de la composición de unión; en particular, el peso del ácido orgánico oscila desde el 4% (en particular, desde el 6%) hasta el 9% (en particular, hasta el 7,5%) en peso con relación al peso total de la composición de unión; en particular, el peso del disolvente orgánico oscila desde el 40% (en particular, desde el 44%) hasta el 60% (en particular, hasta el 58%) en peso con relación al peso total de la composición de unión.
7. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera etapa de mezclado se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 140°C y 200°C (en particular, durante un periodo de tiempo que oscila entre 5 minutos y 25 minutos); la etapa de adición se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 120°C y 200°C; en particular, después de la primera etapa de mezclado, se disminuye la temperatura de modo que sea menor de 150°C (en particular, mayor de 100°C), entonces se añade la resina epoxídica y después de eso se eleva la temperatura de modo que sea mayor de 150°C (en particular, menor de 180°C; en particular, durante un periodo de tiempo que oscila entre 5 y 25 minutos).
8. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina epoxídica es una resina epoxídica de bisfenol A; en particular, la etapa de adición es al menos parcialmente posterior a la primera etapa de mezclado y al menos parcialmente previa a la segunda etapa de mezclado.
9. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la resina epoxídica se elige del grupo que consiste en: GT 7072 (Huntsman), GY 298 (Huntsman), GY 250 (Huntsman), YD 128 (Kukdo Chemical Co.), YD 017 (Kukdo Chemical Co.), YD172 (Kukdo Chemical Co.), GT 7071 (Huntsman).
10. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el epoxicompuesto tiene la fórmula V:



en la que R⁴ es C₃-C₁₅; la poliamina tiene dos grupos de amina primaria; en particular, el epoxicompuesto es diglicidil éter de 1,4-ciclohexanodimetanol.

11. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la poliamina comprende una mezcla de diaminas y, en particular, se elige del grupo que consiste en: Priamine 1074, Priamine 1071, Priamine 1073, y una combinación de las mismas.

12. Composición de unión que puede obtenerse con el método según una de las reivindicaciones anteriores.
13. Formulación para calcomanías basadas en metales (en particular, basadas en metales preciosos) que comprende una composición de unión según la reivindicación 12.
- 5 14. Uso de una composición de unión según la reivindicación 12, para preparar una formulación para calcomanías basadas en metales (en particular, basadas en metales preciosos).
15. Uso según la reivindicación 14 y que comprende una etapa de mezclado de al menos un compuesto orgánico que comprende un metal (en particular, un metal precioso) con un disolvente orgánico y la composición de unión.
- 10 16. Uso de una composición de unión según la reivindicación 12, para preparar calcomanías; en particular, el uso implica la preparación de una formulación para calcomanías basadas en metales (en particular, basadas en metales preciosos) según la reivindicación 13.
17. Calcomanía para la producción de una decoración sobre un sustrato; comprendiendo la calcomanía un soporte, una capa para la formación de la decoración y una capa de recubrimiento; dicha capa para la formación de la decoración comprende una composición de unión según la reivindicación 12.