

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 973**

21 Número de solicitud: 201831085

51 Int. Cl.:

C09D 11/30 (2014.01)

C03C 8/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

12.11.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.05.2020

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

RUIZ VEGA, Óscar;
TIRADO FRANCISCO, Francisco Alejandro;
FORÉS FERNANDES, Alejandro y
NAVARRO VERDÚ, Javier

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

54 Título: **COMPOSICIÓN DE TINTA PARA DECORACIÓN DE VAJILLA**

57 Resumen:

Composición de tinta para tecnología de impresión por gota bajo demanda (Drop-on-demand — DoD) que proporciona efectos cromáticos in-glaze y on-glaze en soportes de vajilla esmaltados una vez sometidos a un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 850°C y 1300 °C.

ES 2 759 973 A1

DESCRIPCIÓN

COMPOSICIÓN DE TINTA PARA DECORACIÓN DE VAJILLA

5 La presente invención se enmarca en el campo de las tintas para inyección de tinta mediante la tecnología denominada gota bajo demanda (*Drop-on-demand*, cuyas siglas en inglés son DoD) que proporciona efectos cromáticos *in-glaze* y *on-glaze* en soportes de vajilla una vez sometidas a un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 850 °C y 1300 °C.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

El sector de la vajilla decorada está formado por diferentes tipologías de productos como porcelana, *stoneware* y *bone-china*. Asimismo se distinguen dos tipologías de aplicaciones decorativas. Una se denomina *on-glaze* que se caracteriza porque la 15 decoración se deposita sobre un soporte de vajilla, previamente esmaltado, y el conjunto soporte-esmalte-decoración se somete a un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 850 °C y 1000 °C. La segunda aplicación decorativa se denomina *in-glaze*, y si bien también se aplica sobre un soporte de vajilla previamente esmaltado, la cocción del conjunto soporte-esmalte-decoración se realiza a temperaturas más elevadas, comprendidas entre 20 1000 °C y 1300 °C. Por otra parte, las técnicas actuales de decoración de vajilla se centran en pincel y en serigrafía. En el caso de la decoración mediante serigrafía se realiza por impresión directa sobre la superficie del producto de vajilla a decorar o, indirecta aplicando la decoración sobre una calca que posteriormente se deposita sobre el producto de vajilla a decorar.

25 Desde el punto de vista de calidad del producto final de vajilla, la decoración con serigrafía presenta numerosas limitaciones frente a la inyección de tinta donde se consigue una mayor definición, calidad de imagen y versatilidad. Por otra parte, uno de los grandes retos de los productos de vajilla decorados es la capacidad de resistir el lavado con lavavajillas, donde se emplean medios alcalinos que degradan la decoración y por lo tanto, 30 la calidad estética del producto. Una de las formas de solventarlo es introduciendo en las composiciones de las tintas, fritas que aportan resistencia pero contienen elementos como Ni, Pb o Cd. Sin embargo, existe el riesgo de que estos elementos, que pueden ser nocivos, se liberen del esmalte y entren en contacto con los alimentos por lo que existe la necesidad de desarrollar composiciones de tinta para la decoración de vajillas que no incluyan

elementos potencialmente peligrosos en su composición pero que sean resistentes en medios alcalinos.

En el estado de la técnica actual existen soluciones para decoración de vajilla mediante serigrafía que resisten los lavados con lavavajillas. Así la solicitud de patente
5 US6063446 describe un proceso de producción de vajilla utilizando una sustancia colorante para decoración que comprende un pigmento y un fundente de vidrio. Dicha tinta se somete a una temperatura de cocción comprendida entre 1000 °C y 1200 °C. Sin embargo dicha solicitud de patente se centra en formulaciones para serigrafía y especialmente, tal y como se describe en los ejemplos, a un tamaño de partícula medio D50 de 1,3 micrómetros y
10 decoración sobre calca (*transfer pattern*). Además, la solicitud de patente US6063446 establece tres condiciones en la composición de la sustancia colorante, que el pigmento tenga un tamaño de partícula medio (expresado como D50) igual o menor a 2 micrómetros, que el fundente de vidrio tenga una densidad igual o menor de 2,6 g/cm³ y que dicho fundente de vidrio también tenga una temperatura de semiesfera menor de 930 °C.
15 Finalmente es importante indicar que es fundamental conseguir un correcto acoplamiento entre el esmalte cocido del soporte de vajilla y la decoración, que vendrá determinado por el coeficiente de dilatación térmica de la frita o fritas presentes en la tinta. Sin embargo, la mencionada solicitud de patente US6063446 no hace ninguna referencia a este dato.

Por su parte la solicitud de patente CN103224727 protege una composición de
20 esmalte (la denomina esmalte tinta aunque su función es únicamente para esmaltado) basada en agua que contiene 30-50% de un esmalte cerámico, 15-25% de un disolvente orgánico, 4-10% de un agente dispersante, 2-5% de un agente reductor de agua (agente quelante), 2-5% de resina, 0,3-0,6% de un agente antiespumante, 0,1-0,2% de un agente nivelante, 0,1%-0,2% de un regulador de pH (tampón), 2-5% de un regulador de viscosidad,
25 0,1-0,3% de un agente conservante y, el resto, agua. En dicha solicitud la composición del esmalte se expresa, como es habitual, en forma de óxidos de tal manera que dicho esmalte tiene una composición de 45-65 partes de SiO₂, 20-26 partes de Al₂O₃, 0,2-1 partes de K₂O, 2-7 partes de Na₂O, 0,2-1 partes de CaO, 0,02-0 partes de MgO, 0,1-0,3 partes de Fe₂O₃, 0,05-0,2 partes de TiO₂ y 1-3 partes de ZnO. A su vez dicho esmalte tinta base
30 agua tiene una viscosidad comprendida entre 10 y 40 mPa·s. Sin embargo la mencionada solicitud CN103224727 tiene como función esmaltar en vez de decorar, ya que no describe el uso de pigmentos ni su contenido en el esmalte tinta. Además al ser una composición donde el disolvente principal es agua, requiere el uso de aditivos adicionales específicos para medios acuosos como agentes quelantes (denominados en la solicitud agente reductor
35 de agua) y reguladores de pH.

Esto, unido a que los aditivos habituales como dispersantes, resinas, antiespumantes, etc., deben ser específicos para medios acuosos, provoca que la formulación de la tinta sea más difícil y compleja, siendo más inestable con el tiempo y la temperatura que cuando se utilizan medios apolares como es el caso de la presente
5 invención. La solicitud CN103224727 también divulga disolventes orgánicos pero son polares y compatibles con el agua, concretamente glicerol, para regular la viscosidad, y alcoholes, preferiblemente, etilenglicol y propilen glicol. Dado que es un esmalte, es conocido en el estado de la técnica que la composición en óxidos de un esmalte se consigue preferiblemente mediante el uso de materias primas aisladas aunque también puede
10 contener algo de frita. No obstante la solicitud de patente CN103224727 no indica si contiene frita ni su contenido ni su composición. El hecho de que sea una composición en base agua junto con la presencia de Fe_2O_3 indica que se utilizan materias primas en la composición del esmalte. Sin embargo, en la decoración de vajilla con tintas decorativas, es necesario emplear únicamente fritas, y con una composición determinada, ya que su función
15 es la de actuar como fundente provocando la integración del pigmento en el esmalte del soporte de vajilla, aspecto que no se consigue empleando materias primas aisladas. Además las materias primas aisladas presentan dos inconvenientes adicionales, por una parte es más complejo y costoso disminuir el tamaño de partícula mediante molturación para ajustarlo al que exige la tecnología de impresión DoD, y por otra parte, también es más difícil
20 su estabilización en el medio de la tinta. Por lo tanto, el uso de materias primas aisladas, sin estar en forma de frita, es inviable en la decoración de vajilla con tintas DoD para conseguir la integración del pigmento así como una tinta estable y competitiva. Cabe también indicar que en la formulación de tintas para tecnología de inyección de tinta DoD es fundamental definir el valor de la viscosidad en función de la velocidad de cizalladura o derivada de la
25 deformación transversal respecto del tiempo para asegurar un correcto comportamiento. Sin embargo la solicitud CN103224727 no aporta dicho dato siendo imposible la formulación adecuada para asegurar una correcta impresión.

Dentro del estado de la técnica se encuentra también la solicitud CN107640980 que describe una composición de esmalte para inyección de tinta, concretamente para su
30 aplicación en el esmaltado de baldosas cerámicas tipo piedra natural completamente esmaltado. Concretamente protege dos composiciones de esmalte, uno que se deposita sobre la superficie del sustrato cerámico y un segundo que se deposita sobre el primero. En ambos casos se describe su composición en forma de materias primas aisladas expresadas en óxidos, como es habitual en la formulación de esmaltes. Nuevamente se trata de
35 composiciones basadas en agua, concretamente 33% de agua. Además, contiene componentes específicos para medios acuosos como tripolifosfato sódico, ampliamente

conocido en estado de la técnica por su función de agente quelante, y éter de celulosa, también conocido en el estado de la técnica como agente espesante. Sin embargo la solicitud CN107640980 no describe el uso de fritas ni pigmentos, ambos necesarios para aplicaciones decorativas de vajilla mediante inyección de tinta. Además, no describe la viscosidad en función de la velocidad de cizalladura o derivada de la deformación transversal respecto del tiempo, dato fundamental para definir una tinta para decoración DoD.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

10 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.

15 La presente invención es una composición de tinta destinada a la decoración *in-glaze* y *on-glaze* mediante tecnología de inyección de tinta por gota bajo demanda (*Drop-on-demand*, cuyas siglas en inglés son DoD) que proporcionan efectos cromáticos en soportes de vajilla una vez sometidas a un ciclo de cocción a temperaturas comprendidas entre 850 °C y 1300 °C. Los productos de vajilla decorados obtenidos se caracterizan por superar el test de resistencia a lavado con lavavajillas según la norma ASTM3565.

20 El término “frita” tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a una mezcla de compuestos inorgánicos que se ha sometido a un proceso de fusión y posterior enfriamiento para obtener un compuesto vidrioso amorfo, es decir, sin estructura cristalina, y cuya composición se expresa en forma de óxido.

25 Según la presente invención, la composición de tinta comprende al menos una frita en un porcentaje en peso, respecto del total de la composición de la tinta, comprendido entre 35% y 55%, libre de Ni, Cd y Pb y con un coeficiente de dilatación térmica comprendido entre $70 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ y $85 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25°C y 500°C. La medida del coeficiente de dilatación térmica (también conocido por las siglas CDT) es ampliamente conocido por el experto en la materia y se realiza mediante un dilatómetro (del tipo marca Bahr Modelo DIL801L THERMO ANALYSE o similares). Para ello se prepara una pieza del material cerámico de dimensiones 10 cm x 10 cm y se cuece a la temperatura de tratamiento térmico de acuerdo con la presente invención. Una vez realizada la cocción, se corta un trozo de la pieza de 5 cm de largo y 3 cm de ancho y se pule hasta que adopte una forma cilíndrica. Una vez obtenido el cilindro, se introduce en el dilatómetro para realizar

30
35

la medida del CDT en el intervalo de temperatura deseado. Por otra parte la composición en peso, respecto del total de la composición de la frita, de cada una de las fritas presentes en la tinta según la invención comprende entre 50% y 65% de SiO₂, entre 5% y 22% de R₂O, entre 0% y 12% de RO, entre 0% y 8% de MO₂, entre 7% y 11% de Al₂O₃ y entre 10% y 5 18% de B₂O₃; donde R₂O representa al menos un óxido seleccionado entre Li₂O, Na₂O y K₂O o mezcla de ellos, donde RO representa al menos un óxido seleccionado entre ZnO, MgO, CaO y BaO o mezcla de ellos y donde MO₂ representa al menos un óxido seleccionado entre TiO₂, ZrO₂ y CeO₂ o mezcla de ellos.

Otro aspecto de la presente invención es que la composición de tinta comprende al 10 menos un disolvente apolar en un porcentaje en peso, respecto del total de la composición de la tinta, comprendido entre 25% y 40%. Ejemplos de disolventes apolares según la invención, a modo ilustrativo pero no limitativo, son, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, destilados de petróleo y ésteres alifáticos.

Los pigmentos cerámicos utilizados en la composición de tinta según la invención, 15 tienen un tamaño de partícula D₅₀ comprendido entre 100 nanómetros y 500 nanómetros. Se ha comprobado que, fuera de este rango los pigmentos cerámicos presentarían problemas de inestabilidad en la tinta provocando su sedimentación así como bloqueando los orificios de salida de los cabezales de impresión DoD. Ejemplos de pigmentos cerámicos según la invención a título enunciativo pero no limitativo son Fe₂O₃, CuO, CeO, Cr₂O₇, 20 entre otros así como estructuras cristalinas del tipo espinelas, perovskitas, silicatos de circonio, etc. dopadas con diferentes cationes como Pr, La, V, Co, Cu, Fe, Ni, Cr, entre otros.

La tinta según la presente invención también contempla al menos un dispersante en un porcentaje en peso, respecto del total de la composición de la tinta, comprendido entre 25 1% y 5% y se selecciona del grupo que comprende derivados de ácidos carboxílicos, copolímeros acrílicos, ésteres grasos poliméricos, ésteres poliméricos, poliésteres ácidos, sales de poliamidas, sales de alquilamonio, ácidos policarboxílicos, ésteres de ácido policarboxílico, poliamidas, poliuretanos modificados, ésteres fosfóricos, sal de poliacrilato, alcóxidos, derivados de ácido graso modificado no iónico, sal de ácido carboxílico, poliéter 30 fosfórico y sal de ácido policarboxílico o mezcla de los anteriores.

Otro aspecto de la presente invención es que la tinta contiene al menos un espesante en un porcentaje en peso, respecto del total de la composición de la tinta, comprendido entre 1% y 5% y se selecciona del grupo que comprende resinas acrílicas, derivados de celulosa y/o polivinilalcoholes.

Por último, la tinta para vajilla también contiene al menos un humectante en un porcentaje en peso, respecto del total de la composición de la tinta, comprendido entre 0,1% y 1% y se selecciona del grupo que comprende mezcla de éteres con glicol de polietileno-polipropileno con éter monobencílico y alcoholes C8-C10, copolímero de poliéter
5 polisiloxano, surfactantes no iónicos, poldimetilsiloxano modificado con poliéter, derivados fluorados, alcoholes alcoxilados, copolímeros de óxido de etileno y polietileno y poldimetilsiloxanos modificados con poliéster.

En la formulación de tintas para tecnología de inyección de tinta DoD es fundamental definir una serie de propiedades que aseguren su correcto comportamiento durante la
10 impresión. En este sentido cabe destacar el valor de la viscosidad en función de la velocidad de cizalladura o derivada de la deformación transversal respecto del tiempo, tanto cuando la tinta está en reposo (velocidad de cizalladura a 1 s^{-1}) como cuando se encuentra en movimiento en el circuito del equipo impresión (velocidad de cizalladura comprendido entre 100 s^{-1} y 1000 s^{-1}). La medida de la velocidad de cizalladura se ha realizado con un reómetro
15 de tipo cono-plato Anton Paar modelo MCR102. El procedimiento de medida consiste en colocar la tinta en una placa horizontal calefactable. Posteriormente el cono baja y comienza a girar midiéndose el par de torsión. A partir del valor de par de torsión se calcula el valor de viscosidad a una determinada temperatura y velocidad de cizalladura. En este sentido la composición de tinta objeto de la presente invención se caracteriza por tener los siguientes
20 valores de viscosidad a 22°C en función de la velocidad de cizalladura:

- Entre 20 cP y 80 cP a 1 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
- Entre 12 cP y 40 cP a 100 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
- Entre 11 cP y 18 cP a 1000 s^{-1} de velocidad de cizalladura.

En el campo de las tintas para inyección de tinta es habitual el uso de la unidad
25 cegesimal centipoise (cP) donde 1 cP equivale a $0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ en el Sistema Internacional de Unidades.

Un aspecto de la presente invención es que las tintas se pueden utilizar para decorar directamente cualquier tipo de soporte de vajilla. A su vez el soporte de vajilla puede estar tanto esmaltado y crudo, es decir, sin el esmalte cocido, así como esmaltado y con esmalte
30 previamente cocido. Ejemplos de soportes de vajilla a título enunciativo pero no limitativo incluye *bone-chine*, *fine-china*, porcelana, *stoneware*, vajilla para hostelería (también conocido como *hotelware* en inglés), gres, etc.

Otro aspecto de la presente invención es que las tintas se pueden utilizar para decorar soportes de vajilla mediante calcas. Este tipo de decoración es especialmente
35 interesante para decorar soportes de vajilla con elevado relieve o curvatura. El procedimiento de decoración consiste en depositar las tintas sobre la calca que a su vez

está adherida a un soporte. Una vez decorada la calca, ésta se moja y se retira del soporte al que estaba pegada. Finalmente la calca decorada se deposita, bien manualmente o bien con un equipo automático que coge la calca y la deposita, en ambos casos sobre el soporte de vajilla previamente esmaltado y cocido y el conjunto se somete a un ciclo de cocción a la

5 temperatura adecuada.

FORMAS PREFERENTES DE REALIZACIÓN

Los siguientes ejemplos se 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.

10 Se prepararon, a modo de ejemplo, tres tipos de fritas así como diferentes formulaciones de tintas, todo según la presente invención. Los productos de vajilla obtenidos en cada ejemplo se sometieron a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En dicha norma se establecen cinco escalas de valoración del producto final una vez sometido al test de envejecimiento acelerado en el que la vajilla se

15 frota vigorosamente con una muselina:

0: no se produce alteración del producto, no hay pérdida del pigmento por frote ni deterioro ni pérdida de lustre.

1: ligero: trazas de pigmento en el tejido; ligera pérdida o matificación, primera evidencia reconocible de alteración.

20 2: moderado: pigmento apreciable en el tejido; obvia pérdida o matificación.

3: considerable: extensivo pigmento en el tejido; extensiva retirada del pigmento.

4: completa: esencialmente completa retirada del pigmento después del frote.

En la siguiente tabla se muestran las tres composiciones de las fritas, expresadas en porcentaje en peso de los óxidos de acuerdo con la presente invención con el objetivo de

25 conseguir las propiedades deseadas y a un tamaño de partícula necesario para la formulación de tintas DoD, concretamente con un D50 de 200 nm. En este sentido, se indica también el coeficiente de dilatación térmica (CDT) obtenido en cada una de ellas a un tamaño de partícula D50 de 200 nm.

Tabla 1

Tipo de óxido	F1	F2	F3
SiO ₂	58,2	55,7	56
R ₂ O	10,6	15,4	15,4
RO	8,8	1,3	
MO ₂		5,5	6,0

Al ₂ O ₃	8,5	9,1	9,6
B ₂ O ₃	13,9	13,0	13,0
CDT (25 °C – 500 °C) (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)	77,0	81,5	81,5

Ejemplo 1. Decoración *in-glaze* de *bone-china* mediante calca.

Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K1), azul (B1), rojo (R1), amarillo (Y1) y verde (G1) según la presente invención. En la Tabla 2 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los componentes.

Tabla 2

	K1	B1	R1	Y1	G1
Frita F1	42	47,25	46,75	46,15	43,45
Destilado de petróleo	18,5	18	23,8	25,55	26,3
Hidrocarburo alifático C14		5		1,25	
Hidrocarburo alifático C18	10,65	2,85	5,55	2,5	
Éster	4,5	5,25	3,75	3,85	4,75
Pigmento inorgánico negro	19,70				
Pigmento inorgánico azul		17,50			
Pigmento inorgánico rojo			15,65		
Pigmento inorgánico amarillo				16,05	
Pigmento inorgánico verde					19,50
Dispersante (derivado de ácido carboxílico)	1,50	1,25	1	1,25	2,25
Espesante	2,60	2,45	3,25	3,15	3,20
Humectante (copolímero de poliéter polisiloxano)	0,55	0,45	0,25	0,25	0,55

Las propiedades de cada una de las tintas se indican a continuación.

Tabla 3

Propiedades	K1	B1	R1	Y1	G1
Viscosidad (22 °C) a 1 s ⁻¹ (cP)	45	65	70	35	20
Viscosidad (22 °C) a 100 s ⁻¹ (cP)	12	14	18	13	15
Viscosidad (22 °C) a 1000 s ⁻¹ (cP)	12	13	18	15	18

Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD sobre una calca. Posteriormente la calca decorada con las tintas se depositó sobre soporte de vajilla tipo *bone-china* previamente esmaltado y cocido. Una vez aplicadas las cinco tintas, el conjunto vajilla con calca decorada se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1150 °C.

Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

10

Tabla 4

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K1	B1	R1	Y1	G1
Resultado	0	0	0	0	1

Ejemplo 2. Decoración *in-glaze* de *bone-china*.

Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K2), azul (B2), rojo (R2), amarillo (Y2) y verde (G2) según la presente invención. En la Tabla 5 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los componentes.

15

Tabla 5

	K2	B2	R2	Y2	G2
Frita F1	26,3	45	33,75	47,4	40,7
Frita F2	8,75		7,55		4,5
Frita F3			1,2		
Destilado de petróleo	26,75	30,1	27,51	25,62	23,03
Hidrocarburo alifático C14	3,5	2,25	3,1		2,5
Hidrocarburo alifático C18		1,5			
Éster	5,25	3,75	4,45	4,45	4,85
Pigmento inorgánico negro	24,25				
Pigmento inorgánico azul		14,8			
Pigmento inorgánico rojo			16,72		
Pigmento inorgánico amarillo				16,9	

Pigmento inorgánico verde					18,2
Dispersante (copolímero acrílico)	3	1,05	2,21	2,19	2,78
Espesante (derivados de celulosa)	1,75	1,1	3,26	3,19	3,19
Humectante (copolímero de poliéter polisiloxano)	0,35	0,35	0,25	0,25	0,25
Humectante (polidimetilsiloxano)	0,1	0,1			

Las propiedades de cada una de las tintas se indican a continuación.

Tabla 6

Propiedades	K2	B2	R2	Y2	G2
Viscosidad (22 °C) a 1 s ⁻¹ (cP)	35	40	43	28	20
Viscosidad (22 °C) a 100 s ⁻¹ (cP)	12	13	14	14	13
Viscosidad (22 °C) a 1000 s ⁻¹ (cP)	12	12	12	12	12

Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD directamente sobre un soporte de vajilla tipo *bone-china* previamente esmaltado. Una vez aplicadas las cinco tintas, el conjunto vajilla decorada con tintas se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1160 °C.

Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 7

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K2	B2	R2	Y2	G2
Resultado	0	0	0	0	0

Ejemplo 3. Decoración *on-glaze* de *bone-china* mediante calca.

Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K3), azul (B3), rojo (R3), amarillo (Y3) y verde (G3) según la presente invención. En la Tabla 8 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los componentes.

Tabla 8

	K3	B3	R3	Y3	G3
Frita F2	50,25	48,75	48,5	55	55
Destilado de petróleo	19	20,3	23,25	15,4	15,65
Hidrocarburo alifático C14	4,25	4,25	4,1	4,25	4,25
Éster	5	5	4,75	4,75	4,75
Pigmento inorgánico negro	17				
Pigmento inorgánico azul		16			
Pigmento inorgánico rojo			14		
Pigmento inorgánico amarillo				15	
Pigmento inorgánico verde					15
Dispersante (derivado de ácido carboxílico)	2,2	2,1	1,8	1,8	1,85
Espesasante (derivados de celulosa)	1	2	2	2	2
Espesasante (resinas acrílicas)	0,3	0,6	0,6	0,8	0,5
Humectante (polidimetilsiloxano modificado con poliéter)	1	1	1	1	1

Las propiedades de cada una de las tintas base se indican a continuación.

Tabla 9

Propiedades	K3	B3	R3	Y3	G3
Viscosidad (22 °C) a 1 s ⁻¹ (cP)	75	70	35	35	20
Viscosidad (22 °C) a 100 s ⁻¹ (cP)	13	14	13	13	13
Viscosidad (22 °C) a 1000 s ⁻¹ (cP)	12	12	11	15	13

- 5 Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD sobre una calca. Posteriormente la calca decorada con las tintas se depositó sobre soporte de vajilla tipo *bone-china* previamente esmaltado y cocido. Una vez aplicadas las cinco tintas, el conjunto vajilla con calca decorada se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 860 °C.

Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 10

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K3	B3	R3	Y3	G3
Resultado	0	0	0	0	1

5

Ejemplo 4. Decoración *on-glaze* de *bone-china*.

Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K4), azul (B4), rojo (R4), amarillo (Y4) y verde (G4) según la presente invención. En la Tabla 11 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los

10

Tabla 11

	K4	B4	R4	Y4	G4
Frita F1	1,85	2,2	2,15	2,15	1,85
Frita F2	50,15	47,75	45,85	45,85	47,15
Destilado de petróleo	22,6	23,5	23,85	25,62	25,05
Hidrocarburo alifático C14	2,15	1,85	2,85	2,33	2,5
Hidrocarburo alifático C18		1,5	2,1		
Éster	3,5	2,75	3,25	3,85	4,85
Pigmento inorgánico negro	13,25				
Pigmento inorgánico azul		14,25			
Pigmento inorgánico rojo			14		
Pigmento inorgánico amarillo				14	
Pigmento inorgánico verde					13,5
Dispersante (éster graso polimérico)	3,1	3	3	3	2,75
Espesante (derivados de celulosa)	2,9	2,75	2,5	2,75	2,1
Humectante (copolímero de poliéter polisiloxano)	0,5	0,45	0,45	0,45	0,25

Las propiedades de cada una de las tintas se indican a continuación.

Tabla 12

Propiedades	K4	B4	R4	Y4	G4
Viscosidad (22 °C) a 1 s ⁻¹ (cP)	72	65	55	60	65
Viscosidad (22 °C) a 100 s ⁻¹ (cP)	25	18	16	15	13
Viscosidad (22 °C) a 1000 s ⁻¹ (cP)	15	12	12	12	12

- Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD directamente sobre un soporte de vajilla tipo *bone-china* previamente esmaltado. Una vez aplicadas las cinco tintas el conjunto vajilla decorada con tintas se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 895 °C.

- Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 13

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K4	B4	R4	Y4	G4
Resultado	0	0	0	0	0

Ejemplo 5. Decoración *in-glaze* de porcelana mediante calca.

- Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K5), azul (B5), rojo (R5), amarillo (Y5) y verde (G5) según la presente invención. En la Tabla 14 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los componentes.

Tabla 14

	K5	B5	R5	Y5	G5
Frita F1	35,75	39,25	39	40,25	39
Destilado de petróleo	26,25	27	27	27	27
Hidrocarburo alifático C14	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Éster	5,25	4,5	4,5	4,5	4,5
Pigmento inorgánico negro	23,5				

Pigmento inorgánico azul		20			
Pigmento inorgánico rojo			20		
Pigmento inorgánico amarillo				19	
Pigmento inorgánico verde					20
Dispersante (copolímero acrílico)	1	1	1	1	1
Dispersante (derivado de ácido carboxílico)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Espesante (polivinilalcoholes)	2,25	2,25	2,5	2,25	2,5
Humectante (polidimetilsiloxanos modificados con poliéster)	1	1	1	1	1

Las propiedades de cada una de las tintas se indican a continuación.

Tabla 15

Propiedades	K5	B5	R5	Y5	G5
Viscosidad (22 °C) a 1 s ⁻¹ (cP)	30	35	41	43	41
Viscosidad (22 °C) a 100 s ⁻¹ (cP)	28	33	28	30	28
Viscosidad (22 °C) a 1000 s ⁻¹ (cP)	15	14	14	15	15

5 Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD sobre una calca. Posteriormente la calca decorada con las tintas se depositó sobre soporte de vajilla tipo porcelana previamente esmaltado y cocido. Una vez aplicadas las cinco tintas, el conjunto vajilla con calca decorada se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1170 °C.

10

Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 16

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K5	B5	R5	Y5	G5
Resultado	0	0	0	0	1

15

Ejemplo 6. Decoración *in-glaze* de porcelana.

Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K6), azul (B6), rojo (R6), amarillo (Y6) y verde (G6) según la presente invención. En la Tabla 17 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los componentes.

5

Tabla 17

	K6	B6	R6	Y6	G6
Frita F1	36,05	40,6	42,25	43,5	42,5
Destilado de petróleo	25,75	30,1	27,09	25,86	25,03
Hidrocarburo alifático C14	1,65	1,45	1,85	1,65	2,2
Hidrocarburo alifático C18	2,85	1,8	1,9	2,15	2,33
Éster	5,25	4,25	4,15	4,15	4,25
Pigmento inorgánico negro	23,5				
Pigmento inorgánico azul		18			
Pigmento inorgánico rojo			17		
Pigmento inorgánico amarillo				17	
Pigmento inorgánico verde					18
Dispersante (ésteres poliméricos)	2,75	2,25	2,25	2,25	2,25
Espesante (resinas acrílicas)	1,75	1,1	3,26	3,19	3,19
Humectante (copolímero de poliéter polisiloxano)	0,45	0,45	0,25	0,25	0,25

Las propiedades de cada una de las tintas se indican a continuación.

Tabla 18

Propiedades	K6	B6	R6	Y6	G6
Viscosidad (22 °C) a 1 s ⁻¹ (cP)	30	25	27	25	28
Viscosidad (22 °C) a 100 s ⁻¹ (cP)	15	13	13	13	13
Viscosidad (22 °C) a 1000 s ⁻¹ (cP)	12	12	13	12	12

10

Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD sobre un soporte de vajilla tipo porcelana previamente esmaltado. Una vez aplicadas las cinco tintas el conjunto vajilla decorada con tintas se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 1250 °C.

Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 19

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K6	B6	R6	Y6	G6
Resultado	0	0	0	0	0

5

Ejemplo 7. Decoración *on-glaze* de porcelana mediante calca.

Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K7), azul (B7), rojo (R7), amarillo (Y7) y verde (G7) según la presente invención. En la Tabla 20 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los

10

Tabla 20

	K7	B7	R7	Y7	G7
Frita F2	45,22	44	43,75	49,5	48,65
Destilado de petróleo	24,03	24,05	28	20,9	22
Hidrocarburo alifático C14	3	4,05	3,5	3	3
Hidrocarburo alifático C18	1,25	1,2	0,6	1,25	1,25
Éster	5	5	4,75	4,75	4,75
Pigmento inorgánico negro	17				
Pigmento inorgánico azul		16			
Pigmento inorgánico rojo			14		
Pigmento inorgánico amarillo				15	
Pigmento inorgánico verde					15
Dispersante (copolímeros acrílicos)	1	1	0,8	0,8	0,85
Dispersante (derivados de ácidos carboxílicos)	1,2	1,1	1	1	1
Espesante (polivinilalcoholes)	1,3	2,6	2,6	2,8	2,5
Humectante (polidimetilsiloxanos modificados con poliéster)	1	1	1	1	1

Las propiedades de cada una de las tintas base se indican a continuación.

Tabla 21

Propiedades	K7	B7	R7	Y7	G7
Viscosidad (22 °C) a 1 s ⁻¹ (cP)	75	70	35	35	20
Viscosidad (22 °C) a 100 s ⁻¹ (cP)	13	14	13	13	13
Viscosidad (22 °C) a 1000 s ⁻¹ (cP)	12	12	11	15	13

Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD sobre una calca. Posteriormente la calca decorada con las tintas se depositó sobre soporte de vajilla tipo porcelana previamente esmaltado y cocido. Una vez aplicadas las cinco tintas, el conjunto vajilla con calca decorada se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 925 °C.

Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 22

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K7	B7	R7	Y7	G7
Resultado	0	0	0	0	1

Ejemplo 8. Decoración *on-glaze* de porcelana.

Se prepararon cinco composiciones de tintas de distintos colores: negro (K8), azul (B8), rojo (R8), amarillo (Y8) y verde (G8) según la presente invención. En la Tabla 28 se indica la composición de cada tinta expresada en porcentajes en peso de cada uno de los componentes.

Tabla 23

	K8	B8	R8	Y8	G8
Frita F2	42,7	42,9	42,85	42,9	42,9
Destilado de petróleo	24,45	24,4	27,4	26	26,25
Hidrocarburo alifático C14	4,25	4,25	4,1	4,25	4,25
Hidrocarburo alifático C18	2,1	1,85	1,5	1,5	1,5
Éster	5	4,9	4,75	4,75	4,75
Pigmento inorgánico negro	17				
Pigmento inorgánico azul		16			

Pigmento inorgánico rojo			14		
Pigmento inorgánico amarillo				15	
Pigmento inorgánico verde					15
Dispersante (ésteres poliméricos)	2,2	2,1	1,8	1,8	1,85
Espesante (polivinilalcoholes)	1,3	2,6	2,6	2,8	2,5
Humectante (polidimetilsiloxanos modificados con poliéster)	1	1	1	1	1

Las propiedades de cada una de las tintas se indican a continuación.

Tabla 24

Propiedades	K8	B8	R8	Y8	G8
Viscosidad (22 °C) a 1 s ⁻¹ (cP)	72	65	55	60	65
Viscosidad (22 °C) a 100 s ⁻¹ (cP)	25	18	16	15	13
Viscosidad (22 °C) a 1000 s ⁻¹ (cP)	15	12	12	12	12

5 Las cinco tintas así obtenidas se aplicaron mediante un equipo de inyección de tinta DoD sobre un soporte de vajilla tipo porcelana previamente esmaltado. Una vez aplicadas las cinco tintas el conjunto vajilla decorada con tintas se sometió a un ciclo de cocción a una temperatura máxima de 965 °C.

10 Finalmente el producto de vajilla resultante se sometió a un test de resistencia a lavavajillas de acuerdo con la norma ASTM-D-3565. En la siguiente tabla se muestra el resultado obtenido para cada composición de tinta.

Tabla 25

Test resistencia lavavajillas (norma ASTM-D3565)	K8	B8	R8	Y8	G8
Resultado	0	0	0	0	0

REIVINDICACIONES

1. Composición de tinta aplicable mediante tecnología de inyección de tinta destinada a la decoración in-glaze y on-glaze de productos de vajilla previamente esmaltados, caracterizada porque comprende:
 - 5 a. Al menos una frita o mezcla de fritas en un porcentaje en peso comprendido entre 35% y 55%, libre de Ni, Cd y Pb en su composición.
 - b. Al menos un disolvente apolar o mezcla de disolventes apolares en un porcentaje en peso comprendido entre 25% y 40%.
 - 10 c. Al menos un pigmento cerámico o mezcla de pigmentos cerámicos en un porcentaje en peso comprendido entre 10% y 25%.
 - d. Al menos un dispersante o mezcla de dispersantes en un porcentaje en peso comprendido entre 1% y 5%.
 - e. Al menos un espesante o mezcla de espesantes en un porcentaje en peso comprendido entre 1% y 5%.
 - 15 f. Al menos un humectante o mezcla de humectantes en un porcentaje en peso comprendido entre 0,1% y 1%.
2. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde la composición en peso de la al menos una frita o mezcla de fritas comprende entre 50% y 65% de SiO₂, entre 5% y 22% de R₂O, entre 0% y 12% de RO, entre 0% y 8% de MO₂, entre 7% y 11% de Al₂O₃ y entre 10% y 18% de B₂O₃; donde R₂O representa al menos un óxido seleccionado entre Li₂O, Na₂O y K₂O o mezcla de ellos, donde RO representa al menos un óxido seleccionado entre ZnO, MgO, CaO y BaO o mezcla de ellos y donde MO₂ representa al menos un óxido seleccionado entre TiO₂, ZrO₂ y CeO₂ o mezcla de ellos.
 - 20 3. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde la al menos una frita o mezcla de fritas tiene un tamaño de partícula D₅₀ comprendido entre 100 nanómetros y 500 nanómetros.
 - 25 4. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde la al menos una frita o mezcla de fritas tiene un coeficiente de dilatación térmica comprendido entre $70 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y $85 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25°C y 500°C.
 - 30 5. La composición de tinta según la reivindicación 1 donde el al menos un pigmento cerámico o mezcla de pigmentos cerámicos tiene un tamaño de partícula D₅₀ comprendido entre 100 nanómetros y 500 nanómetros.

6. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el al menos un dispersante o mezcla de dispersantes se selecciona del grupo que comprende derivados de ácidos carboxílicos, copolímeros acrílicos, ésteres grasos poliméricos, ésteres poliméricos, poliésteres ácidos, sales de poliamidas, sales de alquilamonio, ácidos policarboxílicos, ésteres de ácido policarboxílico, poliamidas, poliuretanos modificados, ésteres fosfóricos, sal de poliacrilato, alcóxidos, derivados de ácido graso modificado no iónico, sal de ácido carboxílico, poliéter fosfórico y sal de ácido policarboxílico.
7. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el al menos un espesante o mezcla de espesantes se selecciona del grupo que comprende resinas acrílicas, derivados de celulosa y polivinilalcoholes.
8. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el al menos un humectante o mezcla de humectantes se selecciona del grupo que comprende mezcla de éteres con glicol de polietileno-polipropileno con éter monobencílico y alcoholes C8-C10, copolímero de poliéter polisiloxano, surfactantes no iónicos, polidimetilsiloxano modificado con poliéter, derivados fluorados, alcoholes alcoxilados, copolímeros de óxido de etileno y polietileno y polidimetilsiloxanos modificados con poliéster.
9. La composición de tinta según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los valores de viscosidad a 22°C en función de la velocidad de cizalladura son:
- I. Entre 20 cP y 80 cP a 1 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
 - II. Entre 12 cP y 40 cP a 100 s^{-1} de velocidad de cizalladura.
 - III. Entre 11 cP y 18 cP a 1000 s^{-1} de velocidad de cizalladura.

25



- ②① N.º solicitud: 201831085
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.11.2018
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C09D11/30** (2014.01)
C03C8/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2015003736 A1 (FENZI SPA) 15/01/2015, páginas.2, 4, 5, 13-15, 24,26; figura 1.	1-9
X	WO 2013124506 A1 (TORRECID SA) 29/08/2013, Páginas. 4 y ejemplos.	1,3,5-8
X	WO 2016110724 A1 (FENZI SPA) 14/07/2016, páginas. 4, 5, 9-12.	1
X	ES 2676757T T3 (SCHOTT AG) 24/07/2018, páginas. 5 y 6.	1
A	US 2007084379 A1 (BALAZS LASZLO et al.) 19/04/2007, página.1.	1-9
A	US 2015015638 A1 (SHIPWAY ANDY et al.) 15/01/2015, figura. 1.	1-9

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 25.01.2019	Examinador M. d. García Poza	Página 1/2
---	--	----------------------

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

C09D, C03C

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