

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 316 295**

21 Número de solicitud: 200702284

51 Int. Cl.:
C09D 11/02 (2006.01)
C09D 11/10 (2006.01)
D06P 5/30 (2006.01)
B41M 1/26 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **13.08.2007**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.04.2009**

Fecha de la concesión: **13.01.2010**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **05.02.2010**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
05.02.2010

73 Titular/es: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas** (Titular al 33,33%)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Consorti Escola Industrial de Barcelona (Titular al 66,67%)

72 Inventor/es: **Visa Calvis, Teresa;**
Manich Bou, Albert y
Castellar Bertrán, María Dolores de

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **Tinta curable y sus aplicaciones, en procedimientos de estampación.**

57 Resumen:

Tinta curable y sus aplicaciones, en procedimientos de estampación.

La presente invención se refiere a una tinta curable útil para inyección de chorro de tinta o para serigrafía, que tiene una tensión superficial comprendida entre 30 y 55 mN/m y una viscosidad comprendida entre 10 cps y 35 cps y porque comprende los siguientes elementos: agua sin o con un disolvente orgánico como vehículo, un colorante y/o pigmento disueltos en agua, una resina fotocurable por UV formadora de la película, entre 20-50% del peso de la tinta, uno o más monómeros como flexibilizante de la película y diluyente, un fotoiniciador y un dispersante y/o tensioactivo, opcionalmente para el caso de una tinta de serigrafía, un espesante.

ES 2 316 295 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

ES 2 316 295 B1

DESCRIPCIÓN

Tinta curable y sus aplicaciones, en procedimientos de estampación.

5 La presente invención describe una tinta útil con una tensión superficial comprendida entre 30 y 55 mN/m y una viscosidad comprendida entre 10 cps y 35 cps. Esta tinta puede ser utilizada en un procedimiento de estampación de una tinta por inyección de chorro de tinta (inkjet) para estampación digital y también para serigrafía tradicional, sobre un sustrato, por ejemplo: algodón, algodón poliéster, poliéster y papel fotográfico para toner y para impresoras de PC.

10 Sector de la técnica

Sector de la química, concretamente de las tintas para estampación ya sea mediante chorro o por serigrafía para su utilización en el sector textil o para máquinas tipo impresoras.

15 Estado de la técnica

20 El procedimiento tradicional de estampación de textiles comprende diferentes etapas, la más engorrosa y la que encarece el proceso es la preparación de plantillas y cilindros, en el caso de la estampación digital con tintas depositadas por una impresora por inyección de chorro de tinta, en adelante tintas inkjet, este paso se elimina, puesto que desde el diseño generado en el ordenador la tinta inkjet ya se deposita en el sustrato, por lo que el proceso se abarata y se hace más rápido, y permite las entregas del producto estampado en un tiempo mucho más breve que si utiliza el método de estampación tradicional.

25 La estampación digital surgió hace ya unos cuantos años, pero su desarrollo ha venido retrasado por las dificultades técnicas de hardware, de cabezales o inyectoros de tinta, tipos de tinta y características de las mismas para este tipo de impresión. Sin embargo, todo el mundo ve las ventajas de ésta estampación, puesto que implica estampación rápida de diseños, facilidad de selección de colores, eliminación de grabado de pantallas o rodillos, un precio de coste del estampado independiente del volumen de producción, reducción del número de operaciones para estampar, bajo impacto de la estampación en el medio ambiente y tamaño reducido de la maquinaria de estampación.

30 En pocos años la estampación digital ha sufrido un gran auge debido a la facilidad de la producción. Por esto en el mercado existen tintas inkjet e impresoras por inyección de chorro de tinta que están continuamente en evolución, porque se ve que es el camino para la competitividad en el sector textil.

35 Se ha de señalar que en la estampación digital de textiles se utilizan tintas inkjet cuyos productos que dan color son colorantes solubles, donde para cada tipo de fibra se necesita una clase de colorantes, no existiendo en este momento una tinta universal para todo tipo de fibras. Mientras, con pigmentos la estampación si es para todo tipo de fibras, pero la formulación de las tintas deben tener presente la necesidad de incorporar un ligante para anclar el pigmento a la fibra y la necesidad de tamaño de partícula adecuado para no bloquear los inyectoros, y evitar un tacto duro de la estampación, en todos los casos hay un pretratamiento de los tejidos y una fijación de la materia colorante por el procedimiento tradicional.

40 También hay que distinguir entre tintas inkjet con colorantes que se depositan sobre el tejido pero que para fijar el color debe el textil someterse a un tratamiento posterior y a los lavados pertinentes como pasa en el proceso tradicional, con el consiguiente vertido de productos químicos que no se quedan fijos sobre el tejido a las aguas residuales, y tintas inkjet con pigmentos que se fijaran sobre el textil simplemente por un tratamiento con calor.

45 Pero en ambos tipos de tinta inkjet es necesario un pretratamiento del tejido, puesto que la tinta no ha de bloquear los inyectoros de los chorros de tinta y ha de tener una formulación adecuada para fijarse al sustrato, y algunos de los productos necesarios para la fijación no pueden estar en la formulación de la tinta. Esto ocurre con las tintas en este momento en el mercado.

50 La presente invención indica la preparación de una tinta inkjet para estampación digital pero que quede depositada sobre el tejido directamente por curado por radiación ultravioleta (UV), sin necesidad de pretratamiento ni de postratamiento del sustrato.

55 A pesar que hay diferentes patentes donde se describen tintas curables por UV que se pueden aplicar a los textiles, en el libro editado por Ujie "Digital printing of textiles" publicado en 2006 (1), no se menciona ninguna tinta curable por UV destinada a textiles, lo que significa que este tipos de tinta aun no han emergido de manera eficaz para este sector, quizás por la gran dificultad de obtener las solidesces y la flexibilidad que ciertos textiles necesitan.

60 En la patente ES 2 208 111 B1 (2) se presenta una tinta curable por UV semiacuosa agua/acetona para textil, pero los colores son entre pálidos y medios en intensidad, y sólo se disponía de color rojo, amarillo y azul y no el negro y también se relata otra tinta no acuosa pero con sólo dos colores, el amarillo y el rojo también de baja intensidad y no se logra la tinta de color negro, y la incorporación de los colorantes a la tinta era previa extracción con acetona de la materia colorante a partir del colorante comercial, lo que resulta engorroso y más caro. Evidentemente son necesarios más colores para que se pueda tener toda la gama de colores y la industria pueda usar este tipo de tintas.

ES 2 316 295 B1

Algunas de las ventajas de la estampación digital son, abaratamiento de costes, en parte debido a que la cantidad de tinta que se deposita por este método unos 20 g/m², es mucho más pequeña que en el procedimiento tradicional unos 100 g/m², y también porque en el proceso digital se trabaja con unos colores básicos que son siempre los mismos, que pueden ser el amarillo, el naranja, el magenta, el azul, el turquesa (cian), y el negro (CMYKOB), y es el software de la máquina el que deposita la tinta inkjet el que busca las proporciones para elaborar el color determinado, proceso que ahorra el tiempo de preparación de los colores para cada muestra.

Así, se describe que en el campo de las tintas inkjet no curables por ultravioleta para textiles hay cuatro tipos de tinta (Ref. 1, pp. 92), la que tiene colorantes ácidos para lana seda y nylon, la de colorantes reactivos para tejidos celulósicos, la de colorantes dispersos para poliéster, y la de pigmentos para todo tipo de fibras. De esta forma han sido formuladas diferentes tintas inkjet para textiles y puestas al mercado por distintas compañías como BASF (3), CIBA (4), Kimberly-Clark (adquirida su tecnología por Sensient Technologies Corporation en 2002 (5) pero los tejidos necesitan preparación previa (6) U.S. Pat. No 6479412 B1, (7) U.S. Pat. No 6838498. Estas tintas inkjet mencionadas no son intercambiables entre sí, lo que significa que se ha de trabajar siempre con la misma marca de tinta.

Diferentes compañías importantes de impresoras trabajan con unas tintas determinadas no curables por ultravioleta, así por ejemplo Artistri TM 2020 printer utiliza cabezales de SeiKo Printek y tintas elaboradas por DuPont (ref. 1, pp. 72) así como también Mimaki Engineering Co., Ltd con tintas adecuadas no UV, pero estas tintas no alcanzan una solidez a la luz elevada (Ref. 1, pp. 111), y cuando se utilizan pigmentos el tacto del tejido puede ser duro.

Estas tintas usan los colorantes de la industria textil pero convenientemente purificados, por ejemplo, los reactivos se purifican mediante osmosis reversa para separar las sales que acompañan a los colorantes comerciales, lo cual encarece la tinta.

En esta patente se utilizan los colorantes tal como se venden en la industria textil con los copajes correspondientes.

Cuando se utilizan pigmentos está claro que deberán someterse a una preparación para obtener un tamaño de partícula adecuado para que no se obstaculicen los inyectores de los chorros de tinta de la impresora, aparte de la preparación con dispersantes para que la solución de tinta tenga la fluidez adecuada. En esta patente para la tinta inkjet y para la tinta para serigrafía se usan preparaciones comerciales de dispersiones acuosas con el tamaño adecuado de partícula.

Las tintas por curado con radiación ultravioleta son importantes en el sector de artes gráficas desde hace ya unos cuantos años. Por ejemplo, las tintas comercializadas por Fujifilm Sericol (Australia), aplicables a sustratos gruesos y rígidos.

Existen tintas curadas por W para textiles pero para el procedimiento transfer, es decir, tintas donde los colorantes son dispersos, de tamaño de molécula pequeña, fáciles de sublimar con la temperatura, que primero se depositan sobre papel y después pasan al tejido de poliéster por efecto del calor. Las solidez vendrán dadas por este tipo de colorantes en poliéster.

Existen diferentes patentes de preparación de tintas curables por ultravioleta, es decir, que secan por polimerización con la luz W, (8-13), algunas indican el sustrato de aplicación que es papel, vidrio, plástico o simplemente indican sólo la palabra tinta inkjet curable por W para diferentes sustratos. En todas ellas son necesarios los siguientes componentes: oligómeros fotopolimerizables, monómeros fotopolimerizables como diluyentes, fotoiniciador, colorante o pigmento y disolvente que puede ser agua o bien orgánico o bien mezcla, aparte de dispersantes o humectantes y otros aditivos (15, 16) y pueden ser para estampación inkjet en continuo o bien gota a requerimiento (drop on demand DOD).

Evidentemente, la mezcla de todos estos ingredientes para que sea tinta inkjet implica que la tinta tenga unas propiedades y características determinadas, que ha sido un desafío para los formuladores, estas propiedades son baja viscosidad entre 10-20 cps (17), tensión superficial entre 23-30 dynes/cm (18), o entre 25-60 dyn/cm. (19), y si se quiere gran solidez a la luz y a los disolventes, son mejores los pigmentos que los colorantes, pero el tamaño de partícula bloquea los dispositivos depositadores de tinta, y si se usan colorantes porque la solidez ya es suficiente hay que evitar que estos formen agregados para no bloquear también los inyectores.

Diferentes son las tecnologías para tintas inkjet curadas por ultravioleta (20). Se encuentran tintas 100% curables por UV con cero desprendimiento de productos volátiles, pero la mezcla de los componentes de la tinta hace que no sean válidos para muchos sustratos. Existe tinta inkjet Hot melt que debe licuarse a temperaturas distintas de la temperatura ambiente y tinta acuosa inkjet, esta última la más eficiente para inkjet puesto que el agua reduce la viscosidad de la tinta hasta valores adecuados, pero la dificultad estriba en que los monómeros y oligómeros aptos para tintas 100% curables por UV no son solubles en agua, los fotoiniciadores tampoco, lo cual implica que es necesario que se desarrollen nuevos productos o bien se busque la formulación adecuada para compatibilizar todos los ingredientes y obtener las características de la tinta inkjet.

Descripción

Descripción breve

5 Un objeto de la presente invención lo constituye una tinta útil para inyección de chorro de tinta o para serigrafía, en adelante tinta de la invención, con una tensión superficial comprendida entre 30 y 55 mN/m y una viscosidad comprendida entre 10 cps y 35 cps y que comprende los siguientes elementos:

10 i.- agua sin o con un disolvente orgánico como vehículo, donde la cantidad de agua está comprendida entre 15% y el 60% del peso de la tinta y el solvente está comprendido entre 0 y 40% del peso de la tinta,

ii.- un colorante y/o pigmento disueltos en agua en concentraciones menores del 3% y 6% sobre el peso de la resina, respectivamente,

15 iii.- una resina fotocurable por UV formadora de la película, entre 20-50% del peso de la tinta,

iv.- uno o más monómero como flexibilizante de la película y diluyente, entre 0 y 30% del peso de la tinta,

20 v.- un fotoiniciador para llevar a cabo la polimerización de la resina, entre 0,5 y 3% del peso de resina en la tinta, y

vi.- un dispersante y/o tensioactivo (0 y 7% del peso de la tinta),

y, opcionalmente para el caso de una tinta de serigrafía, un espesante (entre 0,5% al 50% del peso de la tinta).

25 Otro objeto de la invención es la utilización de la tinta de la invención en un procedimiento de estampación de una tinta por inyección de chorro de tinta (inkjet) para estampación digital y también para serigrafía tradicional, sobre un sustrato, perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: algodón, algodón poliéster, poliéster y papel fotográfico para toner y para impresoras de PC.

30 Descripción detallada

En esta invención se relata una composición básica o común para tintas curables por radiación ultravioleta con colorantes de diferentes clases químicas y pigmentos de intensidades muy elevadas para distintos sustratos, por ejemplo, algodón, algodón poliéster, poliéster y papel fotográfico para toner y para impresoras de PC, aplicables como 35 tintas por inyección de chorro de tinta (inkjet) para estampación digital y también para tintas para serigrafía tradicional simplemente incrementando la viscosidad de la fórmula. En ambos casos se logra la estampación sin preparación previa del tejido ni tratamientos posteriores, es decir, simplemente se deposita la tinta, se cura y queda el tejido o papel fotográfico estampado.

40 Otra ventaja de esta tinta es que se pueden utilizar colorantes comerciales para la industria textil sin ninguna preparación adicional, así como también pigmentos en dispersión acuosa comerciales, presentando una amplia gama de colores, todos los necesarios para aplicación industrial, con solidez elevadas a distintos agentes, aptos para textiles y para papel fotográfico. Se logran intensidades altas de colores amarillo, naranja, rojo, azul, turquesa, violeta, verde, negro. Estos colores se logran con diferentes familias de colorantes, no siguiendo la necesidad ya descrita (1) de que 45 cada tipo de fibra necesita una familia de colorantes, lográndose solidez elevadas sobre los diferentes sustratos. Se usan colorantes directos, reactivos, dispersos, ácidos y pigmentos. El tejido no necesita preparación previa para la fijación del color, sino que al polimerizar la tinta por la luz ultravioleta, el sustrato queda ya estampado con solidez elevadas.

50 Evidentemente el proceso de estampación de tejidos mediante tintas curables por radiación ultravioleta abaratará el proceso y los plazos de entrega del producto terminado serán muchísimo más breves, así también el espacio necesario para la estampación de tejidos puesto que la maquinaria empleada para estampación digital UV donde no hay tratamientos posteriores para fijar el color en el tejido ocupa mucho menos espacio que la maquinaria tradicional para 55 estampación digital no por ultravioleta.

Por tanto, un objeto de la presente invención lo constituye una tinta útil para inyección de chorro de tinta o para serigrafía, en adelante tinta de la invención, con una tensión superficial comprendida entre 30 y 55 mN/m y una viscosidad comprendida entre 10 cps y 35 cps y que comprende los siguientes elementos:

60 i.- agua sin o con un disolvente orgánico como vehículo, donde la cantidad de agua está comprendida entre 15% y el 60% del peso de la tinta y el solvente está comprendido entre 0 y 40% del peso de la tinta,

ii.- un colorante y/o pigmento disueltos en agua en concentraciones menores del 3% y 6% sobre el peso de la resina, respectivamente,

65 iii.- una resina fotocurable por UV formadora de la película, entre 20-50% del peso de la tinta,

iv.- uno o más monómero como flexibilizante de la película y diluyente, entre 0 y 30% del peso de la tinta,

ES 2 316 295 B1

v.- un fotoiniciador para llevar a cabo la polimerización de la resina, entre 0,5 y 3% del peso de resina en la tinta, y
vi.- un dispersante y/o tensioactivo (0 y 7% del peso de la tinta),

5 y, opcionalmente para el caso de una tinta de serigrafía, un espesante (entre 0,5% al 50% del peso de la tinta).

Composición de la tinta inkjet y de la tinta para serigrafía

10 - Vehículo (i)

El agua como vehículo (i) se incorpora sola o bien a partir de la solución de colorante, pero si no es suficiente para homogeneizar todos los productos que entran en la formulación de la tinta puede ser necesario añadir un solvente o producto orgánico miscible en agua, como por ejemplo, metanol, etanol, acetona, 2 etoxy etanol, 2, propanol, 1 metoxi
15 2 propanol, etilenglicol butil éter, glicerina, 1,3 butanodiol, 1,4 butanodiol, 1,5 pentano diol, 2 pyrrolidona, 1 octil 2 pyrrolidona, N metil pirrolidona, gama butirrolactona y polietilenglicol metil éter.

Este solvente orgánico permite obtener un valor adecuado de la tensión superficial de la tinta final y proporciona la homogenización de los componentes de la tinta. Todos los solventes mencionados cuando están en mezcla de
20 agua/solvente 90/10 dan lugar a una tensión superficial entre 30 mN/m y 55 mN/m de acuerdo con (1) pp. 235-236.

La cantidad de agua está comprendida entre 15% y el 60% del peso de la tinta y el solvente está comprendido entre 0 y 40% del peso de la tinta.

25 Un objeto particular de la invención lo constituye la tinta de la invención donde el solvente de (i) es miscible en agua, y pertenece a título ilustrativo al siguiente grupo: metanol, etanol, acetona, 2 etoxy etanol, 2, propanol, 1 metoxi 2 propanol, etilenglicol butil éter, glicerina, 1,3 butanodiol, 1,4 butanodiol, 1,5 pentano diol, 2 pyrrolidona, 1 octil 2 pyrrolidona, N metil pirrolidona, gama butirrolactona y polietilenglicol metil éter.

30 - Colorantes y pigmentos (ii)

Se usan los colorantes disueltos en agua en concentraciones menores del 3% sobre el peso de la resina.

35 Los colorantes pueden ser seleccionados de los tradicionales solubles en agua usados en la industria textil, sin modificación en los copajes que llevan y se usan tal cual previamente diluidos en agua o dispersables tal como son comercializados de familias dispersos, directos, reactivos y ácidos. Los cromóforos grupos funcionales químicos causantes del color son azo, antraquinona ftalocianina y oxazina. Son seleccionados aquellos de buena solidez a la luz, entre 5 y 8, según el Color Index (Ref 14).

40 Otro objeto particular de la invención lo constituye la tinta de la invención donde el colorante (ii) es seleccionado de entre los colorantes de uso tradicional textil solubles en agua o dispersables tal como son comercializados de familias dispersos, directos, reactivos y ácidos, de cromóforos azo, antraquinona, ftalocianina, de solidez a la luz entre 5 y 8 de acuerdo con el Color Index.

45 Se pueden usar por ejemplo los siguientes colorantes (se indican las casas comerciales que han suministrado el producto):

- C.I. Dispers blue 56, antraquinona (Azul Cromaspers FBL) (Cromatex S.A),
- 50 - C.I. Dispers Red 60, antraquinona (Rojo Cromaspers 2BL), (Cromatex SA),
- C.I. Dispers Yellow 3, azo(Sigma Aldrich),
- C.I. Direct Blue 251, tris azo metalizado (Azul Marino Solar BL) (Clariant S.A),
- 55 - C.I. Direct Orange 107, azo (Anaranjado SOLAR 3LG (Clariant S.A),
- C.I. Direct Yellow 98, azo (Amarillo Solar 3LG (Clariant S.A),
- 60 - Rubinol Solar 3LRGN (Clariant S.A),
- C.I. Reactive Blue 116, antraquinona (Drimaren turquesa K2B) (Clariant S.A),
- C.I. Reactive Yellow, 125 azo (Drimaren amarillo K2R) (Clariant S.A),
- 65 - C.I. Reactive Violet, 33 azo (Drimaren Violeta K 2RL) (Clariant S.A),
- C.I. Reactive Green 21, ftalocianina (Drimaren Verde K5B1) (Clariant S.A), y

ES 2 316 295 B1

- C.I. Acid Black 48, antraquinona (Sigma Aldrich).

Por otro lado, en caso de usarse un pigmento la cantidad de dispersión acuosa del pigmento estará en concentraciones menores del 6% sobre peso de resina. Los pigmentos seleccionados para la tinta inkjet y para la tinta para serigrafía, son escogidos de un tamaño de partícula muy pequeño previamente dispersados por las casas comerciales, ejemplo de esto son las marcas Acryjet (Rohm and Haas S.A) y Tint AYD WCH Plus (Zeus Química SA) o pigmentos dispersados perfectamente diluibles en agua, pudiéndose elegir por ejemplo entre los siguientes:

- C.I. Pigment Red 122, indigoide derivado de la quinacridona, (Acryjet Magenta 127 =Tint-AYD WCH Plus 15,

- C.I. Pigment Yellow 74, azo (Acryjet 747 CI Pigment Yellow 151 Acryjet 1547,

- C.I. Pigment Black 7 Carbon black Acryjet Black 125, Extreme Black 170, Extreme Black 357,

- C.I. Pigment Blue 15:3, ftalocianina, (Acryjet CYAN 157, =Tint-AYD WCH Plus 7),

- C.I. Pigment Yellow 184/PY 138, (Tint-AYD WCH Plus 16)

- C.I. Pigment White 6, Óxido de Titanio Tint-AYD WCH Plus 12,

- C.I. Pigment Red 112, Naphtol red monoazo Tint-AYD WCH Plus 10, y

- C.I. Pigment Violet 23, Oxazine Tint-AYD WCH Plus 11.

Otro objeto particular de la invención lo constituye la tinta de la invención donde el pigmento (ii) es de un tamaño de partícula muy pequeño previamente dispersados o perfectamente diluibles en agua.

- *Oligómero o Resina (iii)*

La resina fotocurable por W es un oligómero, usado solo o mezcla de ellos, preferiblemente dispersiones de copolímeros de ésteres del ácido acrílico combinados con poliuretanos basados en poliéteres, dispersiones de copolímeros de ésteres del ácido acrílico combinados con poliuretanos basados en poliésteres, dispersiones de copolímeros de ésteres del ácido acrílico combinados con poliuretanos basados en poliéteres/poliéster, dispersiones basadas en ésteres de ácidos acrílicos, todos miscibles con agua teniendo en cuenta que la dilución sea estable en el tiempo y compatibles con todos los ingredientes.

El oligómero o resina acusona forma el film por radiación ultravioleta. Las resinas seleccionados son las usadas preferentemente para materiales de madera, y/o plásticos y/o textiles, y/o piel y/o metales. Son resinas comerciales obtenidas por ejemplo de Basf S.A, Zeus Química S.A y Bayer S.A.

La cantidad de resina u oligómero fotocurable puede estar comprendida entre 20-50%.

Otro objeto particular de la invención lo constituye la tinta de la invención donde la resina fotocurable de iii) es un oligómero, usado solo o mezcla de ellos, miscibles en agua preferentemente perteneciente al siguiente grupo: dispersiones de copolímeros de ésteres del ácido acrílico combinados con poliuretanos basados en poliéteres, dispersiones de copolímeros de ésteres del ácido acrílico combinados con poliuretanos basados en poliésteres, dispersiones de copolímeros de ésteres del ácido acrílico combinados con poliuretanos basados en poliéteres/poliéster y dispersiones basadas en ésteres de ácidos acrílicos.

- *Monómeros (iv)*

Los monómeros o mezcla de los mismos se usan para flexibilizar la película o film formado por los oligómeros fotocurables o bien como diluyentes de la resina. Pueden ser *monofuncionales* un acrilato de un alcohol alcoxilado como 2-(2-etoxietoxi) etilacrilato, 2 etoxi etil acrilato o bien, *difuncionales* como diacrilatos de glicol tripropilenglicol diacrilato, *trifuncionales* como trimetilol propano triacrilato. Preferentemente, se han usado los siguientes monómeros, tripropilenglicol diacrilato, polietilenglicoldiacrilato, 2 etoxietilacrilato, trimetilol propano triacrilato, trimetilol propano etoxilato (1EQ/OH), etilenglicol dimetacrilato, dietilenglicol etil éter acrilato, trimetilol propano etoxilato triacrilato (7/3 EQ/OH). Todos son comerciales, obtenidos de Sigma -Aldrich.

La cantidad de monómero está comprendida entre 0 y 30%.

Otro objeto particular de la invención lo constituye la tinta de la invención donde el monómero de iv) es un único tipo de monómero o una mezcla de los mismos y pueden ser *monofuncionales*, por ejemplo, un acrilato de un alcohol alcoxilado como 2-(2-etoxietoxi) etilacrilato, 2 etoxi etil acrilato, o bien *difuncionales*, por ejemplo, diacrilatos de glicol tripropilenglicol diacrilato, o bien *trifuncionales* como por ejemplo trimetilol propano triacrilato.

ES 2 316 295 B1

- Fotoiniciador (v)

Los fotoiniciadores pueden ser solubles en el medio acuoso o bien dispersables, y puede estar formado por un único fotoiniciador o por una mezcla de ellos. El fotoiniciador/s o mezcla de ellos es seleccionado entre los que tienen una absorbancia de 0-1 en solución diluida de metanol con una longitud de onda máximo de 450 nanómetros, preferentemente de longitud de onda máxima entre 225 y 450 nm.

Los fotoiniciadores son seleccionados de diferente composición, por ejemplo, isopropiltioxantona, 1 hidroxil ciclohexil fenil cetona, 2-hidroxil-2 metil-1-fenil-1 propanona, 2-benzil-2(dimetilamino)-1-4(4-morfolino) fenil)-1-butanona, 2-metil-1-(4-metiltio)fenil-2-(4-morfolinil)-1-propanona, y difenil(2,4,6-trimetilbenzoil) oxido de fosfina, y sus mezclas. Productos todos ellos comerciales (Sigma Aldrich o bien de Ciba).

La concentración comprendida estará entre 0,5 y 3% del peso de resina en la tinta.

Así, otro objeto particular de la invención lo constituye la tinta de la invención donde el fotoiniciador de v) es un único tipo o una mezcla de los mismos con una absorbancia de 0-1 en solución diluida de metanol con una longitud de onda máximo de 450 nanómetros, preferentemente de longitud de onda máxima entre 225 y 450 nm, y perteneciente como ejemplos al siguiente grupo: isopropiltioxantona, 1 hidroxil ciclohexil fenil cetona, 2-hidroxil-2 metil-1-fenil-1 propanona, 2-benzil-2(dimetilamino)-1-4(4-morfolino) fenil)-1-butanona, 2-metil-1-(4-metiltio)fenil-2-(4-morfolinil)-1-propanona y difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)oxido de fosfina.

- Dispersantes y/o tensioactivos (vi)

Se han usado de diferente composición, miscibles con agua o con los solventes, usados en las tintas de composición o bien con colorantes dispersos o con dispersiones acuosas de pigmentos. Todos suministrados por Sigma Aldrich: Polietilenglicol monolaurato, Polietilenglicol monooleato, Polioxietileno sorbitan monolaurato, Polioxietileno sorbitan monooleato, Polietilenglicol metil éter, Dioctil sulfocinato de sodio, y 3-[2-(perfluoroalquil)etil]propionato de litio.

La cantidad de dispersante y/o tensioactivo está comprendida entre 0 y 7% del peso de la tinta.

Así, otro objeto particular de la invención lo constituye la tinta de la invención donde el dispersante y/o tensioactivo de vi) es miscible en agua con los solventes y pertenece, por ejemplo, al siguiente grupo: polietilenglicol monolaurato, polietilenglicol monooleato, polioxietileno sorbitan monolaurato, polioxietileno sorbitan monooleato, polietilenglicol metil éter, dioctil sulfocinato de sodio y 3-[2-(perfluoroalquil)etil]propionato de litio.

- Espesantes en el caso de la tinta para serigrafía

Como espesantes para alcanzar la viscosidad adecuada para la aplicación de la pasta o tinta para serigrafía se usan espesantes solubles en agua como alginatos sódicos, carboximetilcelulosa sódica o solución de poliuretano con agua y dietileno glicol éter. Todos productos comerciales suministrados por Sigma-Aldrich y Zeus Química S.A.

La cantidad de espesante está comprendida entre 0,5% al 50%.

Así, otro objeto particular de la invención lo constituye la tinta de la invención donde el espesante, para el caso de la tinta para serigrafía, es un espesante soluble en agua, perteneciente al siguiente grupo: alginatos sódicos, carboximetilcelulosa sódica o solución de poliuretano con agua y dietileno glicol éter.

Otro objeto de la invención es la utilización de la tinta de la invención en un procedimiento de estampación de una tinta por inyección de chorro de tinta (inkjet) para estampación digital y también para serigrafía tradicional, sobre un sustrato, perteneciente, a título ilustrativo y sin que limite el alcance de la invención, al siguiente grupo: algodón, algodón poliéster, poliéster y papel fotográfico para toner y para impresoras de PC.

55 Ejemplos de realización de la invención

Ejemplo 1

Procedimiento de elaboración de la tinta de la invención

60

1.1.- Normas generales y aparatos utilizados

Siempre se usan las resinas solubles en agua. Los monómeros son solubles en las resinas, los fotoiniciadores son solubles en los monómeros, o con la resina o con el solvente, mientras que los solventes orgánicos ayudan a incrementar la solubilidad dentro de las resinas de todos los componentes. Los colorantes solubles en agua es mejor usarlos previamente disueltos en ella y después añadir la solución acuosa a los otros componentes de la tinta o directamente disuelto en la resina.

ES 2 316 295 B1

Si son pigmentos o colorantes dispersos el procedimiento es: primero el peso de dispersión acuosa más el dispersante, añadir agua, agitar y añadir al resto de componentes. Finalmente, se filtra la tinta con un filtro de tamaño 5 micras o 1 micra.

5 Una vez depositada la tinta sobre el sustrato este debe ser secado durante cinco minutos a 50°C con lo que se garantiza que la luz UV actuará sobre el fotoiniciador y éste sobre los productos fotopolimerizables, y consiguiéndose así mejores solideces al lavado, a los disolventes y al roce.

10 Dependiendo de la cantidad de tinta realizada se han usado para la mezcla de los ingredientes un agitador Heidolph Reax o bien una mezcladora Silverson L4RT.

La viscosidad de la tinta es medida con un viscosímetro Brookfield DV-E a 20 rpm con el adaptador ULTRA Low UL y su spindle.

15 La tensión superficial se mide con el tensiómetro Sita Online f10 Neurtek, S.A.

El pH se mide con un pHmetro Crisol y electrodo de vidrio.

20 El secado a 50°C se realiza en una estufa de laboratorio Heraeus Tipo E-50.

El curado se realiza con un aparato de curado Fusión UV F 300 con lamparas UV sin electrodo.

Condiciones de curado

25 ■ Lámpara D

Velocidad curado (cinta) = 2,0 - 2,4 ms⁻¹

30 Los espectros de los distintos fotoiniciadores se han realizado con un espectrofotómetro UV-visible Perkin -Elmer Lambda 2.

Para la solidez a la luz se ha usado una cámara de envejecimiento Solar Box 1500 e.

35 Se han determinado las solideces al lavado con agua y jabón, a los disolventes orgánicos Norma UNE-EN ISO 105 X05/97, al frote, Norma UNE-EN ISO 105 X12/03 a la luz artificial Norma UNE-EN ISO 105-B02/.

40 1.2.- Elaboración de tintas de la invención específicas para inyección de chorro de tinta (inkjet) para estampación digital

En la fórmula 1 el procedimiento es el siguiente: se pesa la resina, se añade el colorante en solución acuosa, se agita, luego el fotoiniciador disuelto en el monómero se agita.

| Productos tinta fórmula 1 | % en peso g |
|--|-------------|
| Lux 822 VP UV resina | 45 |
| Drimaren turquesa K2B colorante commercial reactivo | 0,225 |
| Agua | 31,53 |
| Darocur 1173 fotoiniciador | 0,675 g |
| Trimetilol propano triacrilato monómero | 22,5 g |
| Total | 100 |

* La resina es una dispersión acuosa con 47-49% sólidos totales,
65 resto agua

En la fórmula 2 el procedimiento es pesar la resina añadir la dispersión acuosa del pigmento, el dispersante agitar, añadir el monómero agitar, añadir el fotoiniciador disuelto en metanol agitar.

ES 2 316 295 B1

| Productos tinta fórmula 2 | % en peso g |
|---|-------------|
| Lux 822 VP UV resina | 30,27 |
| Acryjet Magenta 127**pigmento comercial | 0,968 |
| agua | 21,19 |
| Irgacure 907 fotoiniciador | 0,45 |
| Metanol solvente | 30,27 |
| Trimetilol propano triacrilato monómero | 15,3 |
| Polietilenglicol metil éter dispersante | 1,69 |
| Total | 100 |

* La resina es una dispersión acuosa con 47-49% sólidos totales, resto agua

** es dispersión acuosa de pigmento con 19-21% de sólidos el resto agua

1.3.- Fórmula para tinta para serigrafía

El procedimiento para la tinta para serigrafía es pesar la resina, añadir la dispersión pigmentaria, el dispersante se agita, se añade solución de fotoiniciador se agita, se añade espesante, se agita.

| Tinta para serigrafía | % en peso g |
|--|-------------|
| Lux338 VP UV resina | 25,85 |
| Tint-Ayd WCH Plus 7 ** pigmento comercial | 0,96 |
| Polietilenglicol metil éter, Average 550 dispersante | 2,16 |
| Irgacure 907 fotoiniciador | 0,388 |
| Metanol solvente | 25,85 |
| Rheolate 278*** espesante comercial | 44,76 |
| Total | 100 |

* La resina es una dispersión acuosa con 49-51% sólidos totales, resto agua

** Es una dispersión acuosa de pigmento con 46,8% de agua

*** Es del 25% con agua/ dietilenglicol éter 80/20

ES 2 316 295 B1

1.4.- Propiedades de las tintas

- Viscosidad comprendida entre 10 y 35 cps para la tinta inkjet.

- Tensión superficial comprendida entre 30 y 55 mN/m.

- pH comprendido entre 6,5 y 7,5.

- Solideces al lavado en el laboratorio con agua y jabón entre 4 y 5 de la Escala de grises para todas las tintas.

- Solideces a los disolventes orgánicos para todas las tintas entre 4 y 5 de la Escala de grises para algodón y algodón poliéster.

- Solideces al frote para todas las tintas y para todos los sustratos entre 4-5 de la Escala de grises.

Sobre papel fotográfico la tinta con dispersos no es adecuada, las otras sí.

Solidez a la luz, hasta solideces de 6 para colorantes y más de 7 para pigmentos.

Intensidad superior de la tinta formulada con colorantes directos con los ingredientes de esta invención comparada con la tinta obtenida en la patente de la referencia 2.

Por ejemplo, en el caso de dos colorantes directos el Rubinol Solar 3LRGN y el Azul Marino Solar BL se observa que es menos clara y más intensa la tinta de esta invención por comparación con las coordenada de color L* que es la luminosidad y con el C* el cromatismo o saturación.

Coordenada de color para Iluminante D65 y Observador 10 grados.

Tinta de esta invención con Rubinol Solar 3LRGN = AR.

Tinta de la patente ES 2 208111 B1 (ver referencia 2) con Rubinol Solar 3LRGN = BR.

Tabla de coordenadas CIELAB L* a* b* C* H*

| Tinta | L* | A* | b* | C* | H* |
|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| AR | 51,15 | 38,47 | -4,28 | 38,71 | 353,66 |
| BR | 60,38 | 34,13 | -12,72 | 36,43 | 339,56 |

Tinta de esta invención con Azul Marino Solar BL C.I. Direct Blue 251= AB patente ES 2 208 111 B1 (ver referencia 2) con Azul Marino Solar BL C.I. Direct Blue 251 = BB.

Tabla de Coordenadas CIELAB L* a* b* C* H*

| Tinta | L* | a* | b* | C* | H* |
|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| AB | 41,62 | 1,25 | -26,02 | 26,05 | 272,75 |
| BB | 61,98 | -3,86 | -22,21 | 22,54 | 260,14 |

Bibliografía

1.- Digital printing of textiles Ed by H. Ujje *Woodhead Publishing in Textiles* 2006.

2.- Patente ES 2 208 111 B1 Mumburu José, Guevara Olivia, Visa Teresa 16,03, 2005.

3.- Siegel, B. *Internacional Textile Bulletin* nº 2 pp 85-87 1998.

4.- Böhringer, A. *Internacional Textile Bulletin* pp 8-26 nº 4 2001.

ES 2 316 295 B1

5.- **Kimberley-Clar**. "Digital Printing" *Printing Technology Inc*, 1999.

6.- U.S. Pat. No 6479412, B1 Dehya **Alfekri et al.**, 12 Nov 2002.

5 7.- U.S. Pat. No 6,838,498, Alyson **Salier Bagwell et al** Jan 4 2005.

8.- U.S. Pat n° 5,623,001 Murray **Figov**, Apr 12, 1997.

10

9.- US Pat n° 6,310,115 B1 Luc **Vanmale et al** Oct 30 2001.

10.- US Pat n° 6,743,514 B1 **Gamini S. Samaranayake** Jun 1 2004.

11.- Us Pat n° 6,846,851 B2 Gregory **Nakhmanovich et al** Jan 25 2005.

15

12.- Uss pat n° 6,896,937 B2 **Richard C. Woudenberg** May 24 2005.

13.- US Pat n° 7,064,153 B2 **Frank J. Brucck** Jun 20, 2006.

20

14.- Colour Index; 3^a Ed. of *Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists*.

15.- R.E. **Todd** "Printing Inks" *Pira International* 1994 pp 129-140 y pp 365-370.

25

16.- "Surface Coatings" Ed. *Swaraj Paul Wiley & Sons* pp 714-787.

17.- Sartomer application Bulletin, J.A **Klang et al Sartomer Company** 5057 08/02.

18.- A. **Hancock**, L. **Lin** *Pigment & Resin Technology* Vol 33 n° 5 2004 pp 280-286.

30

19.- **Siegel**, B. *Internacional Textile Bulletin* n° 2 pp85-87 1998.

20.- **Klang J** and **Balcerski J** *Sartomer application Bulletin* 5056 03/05.

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 316 295 B1

REIVINDICACIONES

5 1. Tinta útil para inyección de chorro de tinta o para serigrafía, **caracterizada** por una tensión superficial comprendida entre 30 y 55 mN/m y una viscosidad comprendida entre 10 cps y 35 cps y porque comprende los siguientes elementos:

i.- agua sin o con un disolvente orgánico como vehículo, donde la cantidad de agua está comprendida entre 15% y el 60% del peso de la tinta y el solvente está comprendido entre 0 y 40% del peso de la tinta,

10 ii.- un colorante y/o pigmento disueltos en agua en concentraciones menores del 3% y 6% sobre el peso de la resina, respectivamente,

iii.- una resina fotocurable por W formadora de la película, entre 20-50% del peso de la tinta,

15 iv.- uno o más monómero como flexibilizante de la película y diluyente, entre 0 y 30% del peso de la tinta,

v.- un fotoiniciador para llevar a cabo la polimerización de la resina, entre 0,5 y 3% del peso de resina en la tinta, y

20 vi.- un dispersante y/o tensioactivo (0 y 7% del peso de la tinta),

y, opcionalmente para el caso de una tinta de serigrafía, un espesante (entre 0,5% al 50% del peso de la tinta).

25 2. Tinta según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el solvente de (i) es miscible en agua y pertenece al siguiente grupo: metanol, etanol, acetona, 2 etoxy etanol, 2, propanol, 1 metoxi 2 propanol, etilenglicol butil éter, glicerina, 1,3 butanodiol, 1,4 butanodiol, 1,5 pentano diol, 2 pyrrolidona, 1 octil 2 pyrrolidona, N metil pirrolidona, gama butirrolactona y polietilenglicol metil éter.

30 3. Tinta según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el colorante de ii) es seleccionado de entre los colorantes de uso tradicional textil solubles en agua o dispersables de familias dispersos, directos, reactivos y ácidos, de cromóforos, por ejemplo, azo, antraquinona y ftalocianina, de solidez a la luz entre 5 y 8 de acuerdo con el Color Index.

35 4. Tinta según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el pigmento de ii) son de tamaño de partícula muy pequeño previamente dispersados o pigmentos dispersados perfectamente diluibles en agua.

40 5. Tinta según la reivindicación 1 **caracterizada** porque la resina fotocurable de iii) es un oligómero, usado solo o una mezcla de ellos, miscibles en agua, preferentemente perteneciente al siguiente grupo: dispersiones de copolímeros de ésteres del ácido acrílico combinados con poliuretanos basados en poliéteres, dispersiones de copolímeros de ésteres del ácido acrílico combinados con poliuretanos basados en poliésteres, dispersiones de copolímeros de ésteres del ácido acrílico combinados con poliuretanos basados en poliéteres/políéster y dispersiones basadas en ésteres de ácidos acrílicos.

45 6. Tinta según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el monómero de iv) es un único tipo de monómero o una mezcla de los mismos y pueden ser:

- *monofuncionales*, por ejemplo, un acrilato de un alcohol alcoxilado como 2-(2-etoxietoxi) etilacrilato, 2 etoxi etil acrilato, o bien

50 - *difuncionales*, por ejemplo, diacrilatos de glicol tripropilenglicol diacrilato, o bien

- *trifuncionales*, por ejemplo, trimetilol propano triacrilato.

55 7. Tinta según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el fotoiniciador de v) es un único tipo o una mezcla de fotoiniciadores con una absorbancia de 0-1 en solución diluida de metanol con una longitud de onda máximo de 450 nanómetros, preferentemente de longitud de onda máxima entre 225 y 450 nm, y preferentemente perteneciente al siguiente grupo: isopropiltioxantona, 1 hidroxil ciclohexil fenil cetona, 2-hidroxil-2 metil-1.fenil-1 propanona, 2-benzil-2(dimetilamino)-1-4(4-morfolino) fenil)-1-butanona, 2-metil-1-(4-metiltilio)fenil-2-(4-morfolinil)-1-propanona y difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)oxido de fosfina.

60 8. Tinta según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el dispersante y/o tensioactivo de vi) son miscibles con agua o con los solventes y, preferentemente, pertenecen al siguiente grupo: polietilenglicol monolaurato, polietilenglicol monooleato, polioxietileno sorbitan monolaurato, polioxietileno sorbitan monooleato, polietilenglicol metil éter, dioctil sulfocinato de sodio, y lithium 3- [2-(perfluoroalkyl) ethylthio]propionato.

65 9. Tinta según la reivindicación 1 **caracterizada** porque el espesante, para el caso de la tinta para serigrafía, es un espesante soluble en agua, preferentemente, perteneciente al siguiente grupo: alginatos sódicos, carboximetilcelulosa sódica o solución de poliuretano con agua y dietileno glicol éter.

ES 2 316 295 B1

10. Utilización de la tinta según las reivindicaciones 1 a la 9 en un procedimiento de estampación de una tinta por inyección de chorro de tinta (inkjet) y también para serigrafía tradicional, sobre un sustrato.

5 11. Utilización según la reivindicación 10 **caracterizada** porque el sustrato pertenece al siguiente grupo: algodón, algodón poliéster, poliéster y papel, por ejemplo, fotográfico para toner y para impresoras de PC.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 316 295

② Nº de solicitud: 200702284

③ Fecha de presentación de la solicitud: 14.08.2007

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| X | US 6294592 B1 (MANFRED HERRMANN et al.) 25.09.2001, columnas 1,7-9. | 1-11 |
| X | EP 1792955 A1 (KONICA MINOLTA HOLD.) 06.06.2007, páginas 3,6,8-10. | 1-11 |
| X | ES 2220081 T3 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLD.) 01.12.2004, páginas 6,8,10. | 1-11 |
| A | CA 2598569 A1 (BASF) 31.08.2006, páginas 17,21-24,26. | 1-11 |
| A | US 2004201660 A (TOMOYUKI NISHIKAWA et al.) 14.10.2004, páginas 1-4. | 1-11 |

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

26.01.2009

Examinador

A. Colomer Nieves

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C09D 11/02 (2006.01)

C09D 11/10 (2006.01)

D06P 5/30 (2006.01)

B41M 1/26 (2006.01)

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

C09D, C09D, D06P, 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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.01.2009

Declaración

| | | |
|--|-----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones | SÍ |
| | Reivindicaciones 1-11 | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones | SÍ |
| | Reivindicaciones 1-11 | 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 ha sido publicada.

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 6294592 B1 | 25.09.2001 |
| D02 | EP 1792955 A1 | 06.06.2007 |
| D03 | ES 2220081 T3 | 01.12.2004 |

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

El objeto de la invención es una tinta apta para ink-jet o serigrafía con una tensión superficial de 30-55 mN/m y una viscosidad de 10-35 cps a base de agua (15-60%), disolvente orgánico (0-40%), colorante (3-6%), resina fotocurable por UV (20-50%), monómero diluyente (0-30%), fotoiniciador (0,5-3%), dispersante (0-7%) y opcionalmente un espesante (0,5-50%).

La tinta así obtenida puede ser aplicada sin necesidad de tratamientos previos ni posteriores del soporte textil, quedando directamente depositada sobre el tejido por radiación UV.

El documento D01 divulga una composición para impresión ink-jet que contiene agua (35-90%), glicerina (0,1-35%) (columna 9, líneas 42-67), colorante de tipo azo o antraquinona con un tamaño de partícula inferior a 1 micrómetro (0,2-10%) (columna 1, línea 44-columna 3, línea 65), resinas fotocurables basadas en epoxi, vinil o acrilatos (0,1-20%) , tripropileno glicol acrilato como diluyente (columnas 7 y 8), 2-metil-1-(4-(metiltio) fenil-2-morfolin) propanona como fotoiniciador (0,1-10%) (columna 9, líneas 1-41) y dispersante (0,5-10%). Dicha tinta tiene una viscosidad de 1-20 cps y una tensión superficial de 20-70 mN/m (columna 10, líneas 20-24) y es aplicable a sustratos tipo papel, algodón o poliéster (columna 11, líneas 5-34).

En consecuencia las reivindicaciones 1-8, 10 y 11 carecen de novedad según lo divulgado en D01.

El documento D02 divulga un procedimiento de impresión ink-jet sobre sustratos textiles (página 9, párrafo 70) donde sin necesidad de pretratamiento se eyecta una composición a base de agua y disolvente orgánico, colorante de bajo tamaño de partícula (página 8, párrafos 65 y 67), resina fotocurable (página 3, párrafo 25), monómero acrílico (página 10, párrafo 86), fotoiniciador (página 6, párrafos 41-46) y dispersante (página 8, párrafo 63-64), siendo la viscosidad final de la tinta de 2-20 cps y su tensión superficial de 20-50 mN/m (página 9, párrafo 73). Por irradiación UV se fija la tinta al sustrato, no siendo tampoco necesario un tratamiento posterior de éste.

Por tanto, las reivindicaciones 1-4, 6-8 y 10,11 carecen de novedad según lo divulgado en D02.

El documento D03 divulga una composición para estampación de materiales textiles por chorro de tinta a base de agua y glicerina, colorante con tamaño de partícula inferior a 1 micra, polímero fotocurable, 1-hidroxi ciclohexil fenil cetona como fotoiniciador (página 10, líneas 17-40), polioxietileno sorbitano monolaurato como dispersante (página 8, líneas 16-19) y carboximetil celulosa o alginatos como espesantes (página 6, líneas 28-41), para dar lugar a una tinta de viscosidad de 10-30 cps, preferiblemente (página 6, líneas 23-26).

Así, las reivindicaciones 1-4 y 7-11 carecen de novedad según lo divulgado en D03. (Art 6.1 LP)