



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 238 332**

⑤① Int. Cl.7: **C09D 11/02**, C23C 18/30
C07F 7/00, C09D 133/00
C09D 163/00, C07F 15/00
C09D 5/24, C09D 11/00
H01B 1/22, C03C 17/32
C09D 5/32, C09D 171/00
H01B 13/00, C03C 21/00

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **00984070 .3**

⑧⑥ Fecha de presentación: **08.12.2000**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1272574**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **08.01.2003**

⑤④ Título: **Tintas individuales y juego de tintas para uso en la impresión en color por inyección de tinta de artículos y de superficies de cerámica esmaltada.**

③⑩ Prioridad: **07.01.2000 US 479350**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2005

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2005

⑦③ Titular/es: **FERRO CORPORATION**
1000 Lakeside Avenue
Cleveland, Ohio 44114, US

⑦② Inventor/es: **García Sáinz, Javier;**
Benet García, Carlos;
Fenollosa Romero, José Luis;
Querol Villalba, José Manuel y
Secrest, Patricia, C.

⑦④ Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 238 332 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

Tintas individuales y juego de tintas para uso en la impresión en color por inyección de tinta de artículos y de superficies de cerámica esmaltada.

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a tintas individuales y un juego de tintas para uso en la impresión en color por inyección de tinta de artículos vidriados que se han de someter a altas temperaturas tal como, por ejemplo, azulejos cerámicos, un método de decorar artículos vidriados usando las tintas del juego de tintas, y artículos vidriados que tienen decoraciones impresas por inyección de tinta formadas sobre los mismos.

10

Antecedentes de la invención

Los artículos que se someten a altas temperaturas durante el procesado tal como, por ejemplo, azulejos cerámicos vidriados, se decoran convencionalmente por procesos de impresión serigráfica o rodillo, que son conocidos. Los artículos se decoran de esta manera por la aplicación secuencial de pastas que contienen pigmentos de color triturados sólidos y/o vidrios suspendidos en un soporte líquido. Después de que las pastas han sido aplicadas o transferidas a la superficie del artículo, el artículo se calienta a altas temperaturas, típicamente desde aproximadamente 500°C a aproximadamente 1.250°C, durante varios minutos para fundir los vidrios e incorporar los sólidos formadores de color sobre la superficie del artículo cerámico y para eliminar por cocción el soporte líquido.

15

20

Los procesos de impresión serigráfica y de rodillo son adecuados para algunas aplicaciones tales como, por ejemplo, decoración monocolor de azulejos cerámicos vidriados. Sin embargo, tales procesos no son especialmente idóneos para generar decoraciones multicolor complejas porque generalmente se requieren pastas separadas y tamices separados para cada color utilizado en la decoración. Aunque en algunos casos es posible generar colores intermedios usando procesos de impresión serigráfica o rodillo combinando por sobreimpresión dos o más pastas de un juego de pastas de color complementarias sustractivas, tales colores intermedios tienden a variar ampliamente el color y la calidad de una pieza a otra porque es muy difícil colocar de forma consistente tamices secuenciales o configuraciones en un objeto y aplicar cantidades exactas de pasta. Además, las combinaciones sobreimpresas de diferentes pigmentos de color no siempre producen colores satisfactorios en azulejos cerámicos y superficies vidriados. Debido a estas limitaciones, los colores intermedios se generan convencionalmente en los procesos de impresión serigráfica y de rodillo aplicando una pasta del color deseado.

25

30

Uno de los procesos de impresión que se puede usar para generar decoraciones multicolor de alta calidad consistentes es la impresión en color por inyección de tinta. En el proceso de impresión en color por inyección de tinta, que es conocido, se generan colores intermedios en la superficie de artículos que se han de exponer solamente a temperaturas relativamente bajas tal como, por ejemplo, hojas de papel, imprimiendo en proximidad pequeños puntos de al menos dos tintas de un juego de tintas que incluye comúnmente al menos tres tintas para producir los colores complementarios sustractivos estándar cian ("C"), magenta ("M"), y amarillo ("Y"). Los juegos de tintas de este tipo se denominan convencionalmente juegos de tintas CMY. A simple vista, los pequeños puntos impresos próximos de la tinta de color complementario sustractivo parecen ser colores intermedios de alta calidad tales como rojo, verde, azul, naranja y marrón. Sin embargo, cuando se observan bajo ampliación, suele ser posible identificar puntos discretos de la tinta de color complementario sustractivo que se pueden solapar o no realmente.

35

40

45

Típicamente, los juegos de tintas para uso con impresoras en color por inyección de tinta para objetos a baja temperatura (tal como papel) también incluyen una tinta para producir el color negro ("K") en contraposición a generar negro por combinación de otras tintas de los juegos de tintas. Los juegos de tintas de este tipo se denominan convencionalmente juegos de tintas CMYK. Se incluye una tinta negra en estos juegos de tintas porque el negro es por lo general el color de más frecuente impresión en artículos a baja temperatura, tal como hojas de papel, y la inclusión de una tinta negra en el juego de tintas evita la necesidad y el gasto de usar las otras tintas del juego de tintas para formar un color negro. Además, de ordinario se obtiene un color negro mejor y más intenso usando una tinta negra que por combinación de las otras tintas del juego de tintas.

50

Sería muy ventajoso ser capaz de decorar artículos a alta temperatura, tales como azulejos cerámicos vidriados y otros artículos vidriados, usando tecnología de impresión en color por inyección de tinta. La impresión en color por inyección de tinta es un método sin contacto que podría reducir considerablemente la pérdida debida a rotura en la producción de azulejos cerámicos o artículos vidriados decorados, que así reduciría la cantidad de residuos generados durante tales procesos. Otra ventaja de la impresión en color por inyección de tinta es que son posibles cambios de diseño instantáneos cambiando la señal de orden de software que se envía al cabezal impresor, incrementando así la velocidad y eficiencia del proceso de desarrollar nuevos diseños de decoración de azulejos. En contraposición, con la tecnología de decoración por impresión serigráfica actualmente usada, hay que crear y alinear adecuadamente nuevos tamices y hay que preparar una nueva pasta de color cada vez que se hace un cambio de diseño. Así, el cambio de los diseños y colores con los procesos convencionales de serigrafía y rodillo es costoso y lento.

55

60

65

Las tintas utilizadas convencionalmente en la impresión en color por inyección de tinta de artículos que se exponen solamente a temperaturas bajas, tal como hojas de papel, no pueden ser usadas en artículos que se han de someter a altas temperaturas, tal como azulejos cerámicos vidriados, porque los pigmentos orgánicos productores de color en

ES 2 238 332 T3

tales tintas convencionales se descomponen cuando se exponen a temperaturas superiores a 300°C durante más de unos pocos minutos. Igualmente, las pastas utilizadas convencionalmente en la impresión serigráfica de artículos que se han de someter a altas temperaturas, tal como azulejos cerámicos vidriados, no se pueden utilizar en impresoras de inyección de tinta porque tales pastas son demasiado viscosas y contienen altas cargas de sólidos formadores de color suspendidos que tienden a sedimentar.

Airey y otros, Patente de Estados Unidos 5.407.474, describen tintas conteniendo pigmentos inorgánicos sólidos que se pueden aplicar a artículos a alta temperatura usando una impresora de inyección de tinta, pero se ha hallado que es difícil controlar exactamente la aplicación de tales tintas. Las tintas basadas en la suspensión de sólidos inorgánicos en solución no son estables debido a la gran diferencia entre la densidad del sólido inorgánico y la solución en la que están suspendidos. Además, tales tintas también requieren una carga relativamente alta de sólidos inorgánicos productores de color para lograr intensidades de color satisfactorias, complicando así más su uso en impresoras de inyección de tinta. Es sabido que el tamaño y la distribución de tamaño de los sólidos incluidos en tintas utilizadas en impresión por inyección de tinta es crítico, y la duración operativa del cabezal impresor de inyección de tinta se reduce considerablemente por obstrucción, especialmente si hay partículas demasiado grandes para pasar por las boquillas. También se conoce que incluso muy partículas sólidas pequeño se pueden aglomerar formando partículas más grandes, produciendo de nuevo sedimentación de la tinta y obstrucción de las boquillas del cabezal impresor.

De Saint Romain, Patente de Estados Unidos número 5.273.575, describe varias composiciones de tinta que se puede aplicar usando una impresora de inyección de tinta a artículos que se han de someter a temperaturas superiores a 300°C. Estas composiciones de tinta contienen sales metálicas solubles en agua que, después de descomposición por calor, forman óxidos de color o combinaciones de color con el material del artículo en el que se depositan. Se describen varias composiciones de tinta en los ejemplos de de Saint Romain que se pueden usar para formar los colores negro, gris, verde, azul, marrón, y gris-azul en la superficie de varias superficies cerámicas, dependiendo el color obtenido de la composición del artículo y la temperatura de cocción empleada. Aunque de Saint Romain describe varias composiciones de tinta que se pueden aplicar a artículos a alta temperatura usando una impresora de inyección de tinta, de Saint Romain no describe ni sugiere que las composiciones de tinta se pueden usar en superficies vidriadas. Además, de Saint Romain no describe ni sugiere que las composiciones de tinta se pueden usar en combinación para formar un juego de colores complementarios sustractivos capaz de formar colores intermedios para decoración. Además, de Saint Romain no describe composiciones de tinta que se pueden usar para formar los colores magenta, amarillo, o negro de alta calidad en un artículo vidriado, que serían componentes esenciales de cualquier juego de tintas CMY y/o un juego de tintas CMYK a usar en tal superficie.

Además de ser solubles en agua, todas las composiciones de tinta descritas en los ejemplos en de Saint Romain son miscibles en agua. Es sabido que las tintas miscibles en agua son susceptibles a migración indeseada a la exposición a agua, incluyendo la humedad residual del artículo en el que se imprimirían las tintas y/o la humedad ambiente a la que se expondría el artículo antes de la cocción. Por consiguiente, las composiciones de tinta descritas en los ejemplos en de Saint Romain tienden a ser susceptibles de difusión en la superficie del artículo impreso cuando se exponen a humedad, lo que produce una pérdida de resolución y una pérdida de intensidad de color del diseño aplicado. Esto hace que las tintas según de Saint Romain sean especialmente inadecuadas para uso en artículos vidriados, porque la mayoría de los vidriados se aplican convencionalmente por técnicas de pulverización acuosa en húmedo.

Un método de inhibir la difusión de tintas solubles en agua aplicadas se describe en la Solicitud de Patente europea, de Saint Romain y otros, EP 0 572 314 A1. En dicho proceso, las superficies cerámicas húmedas se rocían en primer lugar con una solución que hace que las sales metálicas solubles en agua productoras de color aplicadas después precipiten sobre la superficie cerámica. Este proceso, aunque es algo efectivo al impedir la difusión de las tintas aplicadas debido a la presencia de agua, tiene la desventaja de que requiere la aplicación separada de dos soluciones a la superficie del artículo cerámico para producir la precipitación de la sal metálica, ralentizando así el proceso de impresión. De nuevo, esta patente no describe ni sugiere la aplicación de tintas a una superficie vidriada.

US 5.685.898 describe una resina polimérica de viscosidad y pH regulables para depositar paladio catalítico sobre un sustrato, incluyendo en combinación una sal de paladio, un agente complejante del tipo de ácido carboxílico o cloruro, un polímero hidrosoluble conteniendo grupos hidroxilo y/o carboxilo, un compuesto alcalino y un solvente seleccionado entre agua, metanol y etanol, su método de preparación y aplicaciones.

US 5.349.073 describe la síntesis de compuestos de bis(acetilacetato) de isopropoxialcoxititanio mezclando un compuesto de la fórmula $(\text{isopropoxi})_2\text{TiX}_2$ con un compuesto de la fórmula $(\text{RO})_2\text{TiX}_2$, que son útiles para mejorar la adhesión de tintas de imprimir a superficies inorgánicas.

JP 11315248 describe una composición de resina para un material de recubrimiento monocomponente de excelente estabilidad en almacenamiento y curabilidad a baja temperatura mezclando una resina acrílica específica con un compuesto de organoalcoxilano específico y un compuesto de quelato de aluminio en una relación especificada a la composición de resina.

JP 10212442 describe una tinta incluyendo un complejo de alcóxido de platino junto con un solvente, preferiblemente una mezcla de terpineol con etanol.

ES 2 238 332 T3

JP 06107996 describe una tinta de imprimir conteniendo un compuesto de Ti orgánico, un complejo de un compuesto de Ce y un ligando de quelato.

JP 02192616 describe una tinta que incluye un complejo orgánico de indio, un disolvente orgánico y un aglutinante.

JP 56155045 describe un colorante incluyendo una composición de cobre conteniendo una sal de borato junto con una resina aglutinante, un solvente y un agente dispersante.

Se necesitan tintas individuales y un juego de tintas que se puedan usar para generar una amplia variedad de colores mediante la aplicación de tintas separadas del juego de tintas usando una impresora de inyección de tinta a la superficie vidriada de un artículo que se ha de calentar a una temperatura superior a 500°C. El juego de tintas deberá incluir tintas para formar los colores complementarios sustractivos cian, magenta, y amarillo, que se puede combinar para producir un rango útil de colores intermedios incluyendo naranja, rojo, verde, azul, y marrón, cuando el artículo en el que han sido aplicados se cuece a una temperatura desde aproximadamente 500°C a aproximadamente 1.300°C. El juego de tintas también deberá incluir preferiblemente una tinta negra. Además, las tintas del juego de tintas deberán ser preferiblemente inmiscibles en agua para inhibir la difusión debido a exposición a humedad residual y/o ambiente cuando se aplican a la superficie vidriada de un artículo, tal como un azulejo cerámico vidriado, que se han de calentar a alta temperatura.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona tintas individuales y un juego de tintas incluyendo al menos tres tintas separadas para uso al generar una amplia variedad de colores por combinación de las tintas aplicadas por una impresora de inyección de tinta a la superficie vidriada de un artículo que se ha de calentar a una temperatura superior a 500°C. La primera tinta del juego de tintas según la presente invención incluye un complejo de cobalto soluble para uso al formar un color cian. La segunda tinta del juego de tintas según la presente invención incluye un complejo de oro soluble para uso al formar un color magenta. Y la tercera tinta del juego de tintas según la presente invención incluye un complejo soluble de metales de transición para uso al formar un color amarillo. En una realización preferida, la tercera tinta incluye un complejo de praseodimio soluble para uso al formar un color amarillo cuando se calienta en presencia de zirconio, que se incluye preferiblemente en el material del vidriado aplicado a la superficie del artículo, o menos preferiblemente como un complejo de zirconio en la tinta, o ambos. Alternativamente, la tercera tinta incluye una mezcla de un complejo de cromo soluble y/o un complejo de níquel soluble con un complejo de antimonio para uso al formar un color amarillo cuando se calienta en presencia de titanio, que se incluye preferiblemente en el material del vidriado aplicado a la superficie del artículo, o menos preferiblemente como un complejo de titanio en la tinta, o ambos. En una realización preferida, el juego de tintas de la presente invención incluye además una cuarta tinta incluyendo un complejo de rutenio soluble para uso al formar un color negro.

Las tintas del juego de tintas se pueden usar para formar una banda amplia de colores intermedios tales como, por ejemplo, naranja, rojo, verde, azul, y marrón, cuando el artículo vidriado en el que se han aplicado se cuece a una temperatura desde aproximadamente 500°C a aproximadamente 1.300°C. Los colores producidos usando el juego de tintas tienen excelente intensidad de color y alta resolución. Además, los colores producidos usando el juego de tintas de la presente invención no palidecen o degradan con el tiempo, y no se degradan después de la exposición a solventes y soluciones ácido y base. Cuando las tintas se aplican a azulejos cerámicos vidriados, los colores producidos son parte del vidriado y así exhiben el mismo grado de resistencia química y mecánica que el vidriado.

Preferiblemente, las tintas del juego de tintas no contienen sólidos en suspensión, que pueden producir sedimentación de la tinta y pueden obstruir las boquillas de los cabezales de impresión de tinta. Además, las tintas del juego de tintas según la presente invención no son preferiblemente miscibles con agua y así no migran en la superficie del artículo impreso después de la exposición a humedad residual y/o ambiente. Las tintas del juego de tintas según la presente invención se pueden usar para generar diseños multicolor complejos usando tecnología de impresión por inyección de tinta que tiene un detalle sumamente fino en artículos vidriados que se han de someter a temperaturas superiores a aproximadamente 500°C.

La presente invención también proporciona un nuevo método de decorar la superficie de un artículo vidriado que se ha de calentar a una temperatura superior a 500°C con al menos un color intermedio usando una impresora de inyección de tinta. El método de la presente invención incluye proporcionar un juego de tintas incluyendo al menos una primera tinta incluyendo un complejo de cobalto soluble para uso al formar un color cian, una segunda tinta incluyendo un complejo de oro soluble para uso al formar un color magenta, y una tercera tinta incluyendo un complejo soluble de metales de transición para uso al formar un color amarillo, aplicar las tintas del juego de tintas a la superficie de una superficie vidriada del artículo usando una impresora de inyección de tinta para imprimir en proximidad una densidad de puntos de al menos dos de las tintas donde se desea el color intermedio, y calentar el artículo vidriado impreso a una temperatura superior a aproximadamente 500°C para formar la decoración deseada en la superficie vidriada del artículo.

La presente invención también proporciona un nuevo artículo a alta temperatura, en particular un azulejo cerámico vidriado, que tiene una imagen incluyendo al menos un color intermedio formado sobre el mismo por impresión por inyección de tinta usando un juego de tintas incluyendo al menos una primera tinta incluyendo un complejo de cobalto soluble para uso al formar un color cian, una segunda tinta incluyendo un complejo de oro soluble para uso al formar

un color magenta, y una tercera tinta incluyendo un complejo soluble de metales de transición para uso al formar un color amarillo. En una realización preferida, el juego de tintas incluye además una cuarta tinta para uso al formar un color negro.

- 5 Las anteriores y otras características de la invención se describen a continuación más plenamente y señalan en particular en las reivindicaciones, exponiendo con detalle la descripción siguiente algunas realizaciones ilustrativas de la invención, que son indicativas, sin embargo, solamente de unas pocas de varias formas en las que se pueden emplear los principios de la presente invención.

10 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- El juego de tintas según la presente invención incluye al menos tres tintas separadas, incluyendo cada tinta uno o varios complejos solubles de metales de transición (es decir, compuestos complejos de coordinación incluyendo un ion metal y un ligando adecuado) que forman óxidos de color o combinaciones de color con los materiales de un vidriado que se ha aplicado a la superficie de un artículo que se ha de calentar a una temperatura superior a 500°C. El juego de tintas según la presente invención incluye al menos una primera tinta para uso al formar un color cian (C), una segunda tinta para uso al formar un color magenta (M), y una tercera tinta para uso al formar un color amarillo (Y), que forman juntamente un juego de colores CMY. En una realización preferida, el juego de tintas incluye además una cuarta tinta para uso al formar un color negro (K), que junto con las otras tintas forma un juego de colores CMYK.
- 20 Las tintas del juego de tintas según la presente invención son especialmente útiles para generar una banda amplia de colores incluyendo varios tonos de cian, magenta, amarillo, rojo, verde, azul, naranja, y marrón.

- Los colores esenciales de las tintas utilizadas en el juego de tintas son los colores complementarios sustractivos: cian (C); magenta (M); y amarillo (Y). Estos colores son los colores críticos en cualquier proceso de impresión en color que genera colores intermedios por síntesis de colores sustractivos. Una sola tinta de color complementario sustractivo produce su propio color. Dos colores complementarios sustractivos en igual intensidad producen un color primario intermedio porque cada uno absorbe un primario (por ejemplo, magenta y amarillo absorben verde y azul, respectivamente, dejando que solamente se vea rojo). Varias combinaciones de intensidades desiguales de los colores complementarios sustractivos producen una banda amplia de colores intermedios. Generalmente, los colorantes complementarios sustractivos se aplican como puntos, y variando la densidad de los puntos aplicados, se puede ajustar la intensidad y el color tal como aparecen a simple vista. Una combinación de los tres colores complementarios sustractivos a plena intensidad deberá, teóricamente, producir un color negro porque se restarían todos los colores intermedios. Sin embargo, raras veces es económico y/o factible formar un color negro de esta manera en la práctica, de modo que la mayoría de los conjuntos de colores CMY también contienen generalmente un colorante negro (K) para uso al producir negro y otros colores muy oscuros. Una tinta negra también es útil para regular la intensidad de otros colores aplicados.

- Las definiciones siguientes se utilizan en toda la memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, a no ser que el contexto indique claramente lo contrario: “color intermedio” significa un color producido por cualquier combinación de intensidades o cantidades de dos o más de los colores complementarios sustractivos; “por combinación” significa que las tintas del juego de tintas se han aplicado por separado como puntos discretos en una densidad deseada a la superficie vidriada del artículo, tanto si los puntos se solapan como si no, para producir un color intermedio según se ve a simple vista después de que el artículo ha sido cocido; y “punto” o “gota” significa un punto o gotita de tinta que ha sido depositado sobre la superficie vidriada de un artículo por una impresora de inyección de tinta. Se apreciará que se puede generar colores intermedios por combinación incluso donde los puntos de tinta de color complementario sustractivo aplicados no se solapan porque los puntos parecen ser colores intermedios a simple vista.

- Las tintas del juego de tintas están diseñadas para aplicarse a la superficie vidriada de un artículo que se ha de calentar a una temperatura superior a 500°C, tal como, por ejemplo, un azulejo cerámico vidriado, usando tecnología de impresión por inyección de tinta, que es conocida. Las especificaciones de Kubota, Patente de Estados Unidos número 5.144.342, que describe una cabeza de impresión por inyección de tinta a demanda de gota, y Zaba y otros, Patente de Estados Unidos número 5.808.642, que describe un cabezal impresor de inyección de tinta continua, se incorporan aquí por referencia por sus ideas relativas a la técnica de impresión por inyección de tinta y los varios dispositivos que se utilizan para llevarla a cabo.

- 55 El término “superficie vidriada de un artículo” en el sentido en que se utiliza en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas se refiere a la superficie de un artículo en la que se ha aplicado una composición de vidriado o esmalte, pero no cocido. Hay muchas composiciones estándar de vidriado y esmalte conocidas en la técnica que, al calentarse forman acabados vítreos transparentes a opacos en la superficie de un artículo al que se aplican.

- 60 Las tintas de la presente invención son especialmente adecuadas para uso al decorar azulejos cerámicos vidriados en un solo ciclo de cocción rápida. Los cuerpos verdes de azulejos cerámicos se vidrian de manera convencional, tal como por rociado en húmedo. La composición vidriada se seca y después decora usando una impresora de inyección de tinta y las tintas del juego de tintas según la presente invención. El azulejo cerámico vidriado decorado se cuece después preferiblemente en un solo ciclo de cocción rápida para producir el producto acabado.

Como se ha observado previamente, cada una de las tintas individuales en el juego de tintas incluye uno o varios complejos de metales de transición. Los complejos de metales de transición se forman entre un ion metal, que actúa

generalmente como un catión o un receptor de par de electrones, y un ligando, que actúa generalmente como un donante de par de electrones, que se une al ion metal. Los ligandos se unen muy comúnmente a metales mediante heteroátomos (por ejemplo, N, O, P, S, etc). El carbono también se puede unir directamente a metales, especialmente con los de los estados de oxidación más baja, tal como en complejos de metal carbonilo.

Dado que el ligando se descompone cuando el complejo de metales de transición se calienta para generar el color deseado, la elección de ligando no es en sí crítica para la invención y se puede usar una amplia gama de ligandos. La elección del ligando dependerá de factores como el ion metal de transición particular necesario para la tinta, la composición y las características del artículo en el que se ha de aplicar la tinta, la toxicidad del ligando, consideraciones de manipulación y almacenamiento, costo, y la solubilidad del complejo resultante de metales de transición en los solventes que se pueden usar en dispositivos de impresión por inyección de tinta.

Los carboxilatos metálicos insolubles en agua son los complejos solubles de metales de transición actualmente preferidos para uso en la invención, y más particularmente los carboxilatos metálicos conteniendo de 5 a 22 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen carboxilatos alifáticos y aromáticos de cadena de carbono más larga tal como lauratos, estearatos, oleatos, linoleatos, hexanoatos, octanoatos, octoatos, decanoatos, benzoatos, ftalatos, y naftenatos. Los carboxilatos insolubles en agua más preferidos para uso en la invención son en la actualidad las sales metálicas de ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico (ácido láurico), ácido esteárico, ácido benzoico, y ácido ftálico, porque tales compuestos están fácilmente disponibles en el mercado y/o son relativamente simples de sintetizar, presentando relativamente pocos problemas de seguridad, manipulación y almacenamiento, y son relativamente baratos en comparación con otros complejos de metales de transición que se puede usar en la invención. Además, estos compuestos son solubles en disolventes orgánicos que tienen baja o nula volatilidad y tienen viscosidades que les permiten ser usados en impresoras de inyección de tinta convencionales. Además, los carboxilatos metálicos insolubles en agua se prefieren en particular para preparar las tintas de juegos de tintas utilizadas al decorar artículos hidrófilos tal como azulejos cerámicos vidriados. Dado que estos compuestos no son miscibles en agua, no migran en la superficie de los azulejos cerámicos vidriados debido a exposición a humedad residual y/o ambiente. Además, el uso de una solución de complejo de metales de transición inmisible en agua evita la necesidad de un paso adicional de aplicación para evitar la difusión de un sistema de solvente a base de tinta miscible en agua.

Aunque los carboxilatos metálicos insolubles en agua son en la actualidad los complejos solubles de metales de transición preferidos para uso en la invención, se puede usar otros complejos solubles de metales de transición para proporcionar un juego de tintas según la invención. Los ejemplos adecuados incluyen: carboxilatos metálicos solubles en agua tal como, por ejemplo, acetatos, citratos, lactatos, tartratos, oxalatos, ascorbatos, y succinatos; alcóxidos metálicos tales como, por ejemplo, metóxidos, etóxidos, propóxidos, y butóxidos; β -dicetonatos, especialmente acetil acetonatos (2,4-pentanodionatos); quelatos, especialmente ácido etilendiamina tetraacético; y resinatos tales como, por ejemplo, el α -pineno, α -terpineol, β -pineno mercaptanos, dipenteno, terpinoleno, menteno, junipeno y canfeno. Se puede usar combinaciones de diferentes ligandos en el mismo metal de transición para mejorar la estabilidad del complejo y/o su solubilidad en el solvente deseado.

Se apreciará que los alcóxidos son orgánicos solubles y sensibles al agua, y en algunos casos se pueden descomponer por la humedad ambiente. Los β -dicetonatos son conocidos como materiales iniciales para muchas síntesis de organometales de transición y son especialmente solubles en tetrahidrofurano y acetonitrilo, y también se pueden utilizar para estabilizar algunos complejos de alcóxido. Los ésteres y aldehídos también puede quelar o ligar mediante la unión múltiple C=O, pero estos ligandos son generalmente más comunes para metales de estado de oxidación más bajo. En general, se ha de evitar los complejos en los que los iones metal se unen mediante fósforo debido a la toxicidad de los ligandos y el olor. Sin embargo, se pueden usar en la invención muchos de los complejos de fosfina de metales de transición conocidos. Los complejos de amina de metales de transición tal como etilendiamina, dietilentriamina, piridinas y bupiridinas también son conocidos para muchos metales de transición y se podrían usar en esta invención, pero de nuevo muchos son tóxicos y caros, y tienen un fuerte olor desagradable. Se puede usar en la invención muchos análogos de azufre a ligandos quelantes de oxígeno tal como ditiocarbamatos, ditiolosfinas, y mercaptosuccinatos. Otros complejos de metales de transición adecuados incluyen haluros y complejos de carbonilo solubles. Se apreciará que algunas de las sales solubles en agua fácilmente disponibles, tales como los nitratos, haluros y sulfatos, son menos preferido porque pueden generar potencialmente subproductos tóxicos (por ejemplo, NO_x, X₂, y SO_x) durante el proceso de cocción.

Los complejos solubles de metales de transición usados para formar las tintas individuales según la invención se pueden sintetizar fácilmente por procesos conocidos. Sin embargo, se apreciará que los complejos solubles de metales de transición utilizados en la invención se pueden adquirir más convenientemente de varios proveedores incluyendo, por ejemplo, Aldrich Chemical Company de Milwaukee, Wisconsin, Strem Chemicals de Newburyport, Massachusetts, Alfa Aesar de Ward Hill, Massachusetts, Fisher Scientific de Pittsburgh, Pennsylvania, y OM Group de Cleveland, Ohio. Tales complejos solubles de metales de transición se pueden adquirir ampliamente de varios proveedores porque se utilizan en otros procesos industriales tal como secadoras para promover o acelerar el secado, la curación o el endurecimiento de vehículos de recubrimiento oxidizables, tal como pinturas. También se utilizan en agentes impermeabilizantes, cauchos, grasas, lubricantes, espesantes químicos, estabilizantes para plástico, fungicidas, catalizadores, aditivos de carburantes, y en productos cosméticos y productos farmacéuticos.

Las tintas individuales del juego de tintas según la presente invención incluyen uno o varios complejos solubles de

metales de transición que se disuelven preferiblemente en uno o varios solventes. En la actualidad, los disolventes más preferidos para uso en la invención son hidrocarburos no polares, incluyendo aromáticos, que son compatibles con los carboxilatos metálicos insolubles en agua preferidos. Los ejemplos adecuados incluyen benceno, tolueno, xilenos, terpentinas, y destilados aromáticos de petróleo. Estos solventes tienden a tener puntos de ebullición más altos, menor volatilidad, y mejor solubilidad para complejos de metales de transición que los hidrocarburos saturados. Además, estos solventes no son miscibles con agua.

Aunque los hidrocarburos insaturados, incluyendo los aromáticos, son en la actualidad los disolventes más preferidos para uso en la invención, se puede usar otros disolventes. Se puede usar agua como un solvente para complejos de metales de transición solubles en agua. Igualmente, se puede usar hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados con complejos orgánicos solubles de metales de transición compatibles. Los ejemplos adecuados de hidrocarburos alifáticos saturados que se pueden usar como solventes en la invención incluyen pentano, hexano, heptano, octano, hexacosano, y varias fracciones de destilados de petróleo tal como éteres de petróleo, ligroinas, y alcoholes minerales. Hablando en términos generales, a medida que aumenta el peso molecular del hidrocarburo solvente, aumenta el punto de ebullición y los complejos metálicos orgánicos son más solubles. Sin embargo, ésta no es una regla absoluta, puesto que la solubilidad de complejos orgánicos solubles de metales de transición puede variar dependiendo de factores como la elección del ligando, estado de oxidación del metal y la polaridad del solvente. También se pueden utilizar en la invención hidrocarburos saturados cíclicos tal como ciclohexano, y estos solventes no son miscibles con agua.

También se pueden utilizar éteres como solventes en la invención con complejos solubles de metales de transición compatibles. Los éteres adecuados para uso como solventes en la invención incluyen, por ejemplo, éter dietílico, tetrahidrofurano, dimetoxietano, y n-butil éter. Los éteres tienen una amplia gama de puntos de ebullición y polaridades, y muchos complejos de metales de transición son solubles en éteres. Aunque los disolventes de éter no son generalmente miscibles en agua, no se prefieren para uso en la invención porque pueden desarrollar peróxidos orgánicos explosivos si se almacenan durante largos períodos de tiempo.

Se puede usar ésteres, tal como, por ejemplo, acetato de etilo y acetato de n-butilo, como solventes para muchos complejos de metales de transición. Estos solventes no son generalmente miscibles con agua, y están ampliamente disponibles debido a su uso difundido en aplicaciones de solventes industriales.

Se puede usar cetonas, tal como, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, y ciclohexanona, como solventes para muchos complejos de metales de transición. Algunos de estos solventes, sin embargo, son miscibles con agua, y algunos son bastante volátiles.

Se puede usar alcoholes, tal como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol, hexanol, octanol, y alcoholes aromáticos, como solventes para algunos complejos de metales de transición. Se apreciará que los alcoholes varían ampliamente en términos de polaridad, solubilidad de los complejos de metales de transición, volatilidad, y miscibilidad con agua. Algunos alcoholes son solubles en agua mientras que otros, en particular los alcoholes con cadenas de carbono más largas, tal como octanol, no son solubles en agua.

Otros disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, acetonitrilo, hidrocarburos halogenados, y dimetilsulfóxido. Sin embargo, el uso industrial de algunos de estos solventes está siendo excluido en algunos países debido a problemas de salud y ambientales. Además, algunos de estos solventes suelen ser bastante caros, tóxicos, y algunos son miscibles con agua.

La primera tinta del juego de tintas según la presente invención incluye un complejo de cobalto soluble para uso al formar un color cian. En una realización actualmente muy preferida, el complejo de cobalto soluble incluye un complejo de carboxilato de cobalto, y más preferiblemente un complejo de carboxilato de cobalto conteniendo de 5 a 22 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos incluyen 2-etilhexanoato de cobalto, octanoato de cobalto, laurato de cobalto, y estearato de cobalto. Estos complejos de carboxilato de cobalto son solubles en muchos disolventes orgánicos incluyendo disolventes aromáticos tales como xileno, que es un solvente especialmente deseable para impresión por inyección de tinta. Las tintas a base de carboxilatos de cobalto que se pueden disolver en disolventes aromáticos son inmiscibles en agua, exhiben toxicidad relativamente baja, tienen una carga de iones metales relativamente alta con relación al tamaño (peso molecular) del ligando, y tienen una viscosidad que es compatible con la mayoría de los dispositivos de impresión por inyección de tinta conocidos. Aunque los carboxilatos de cobalto antes mencionados son actualmente los más preferidos, se apreciará que, como se ha explicado anteriormente, otros complejos de cobalto solubles se pueden utilizar alternativamente en la invención. Además del complejo de cobalto soluble, la primera tinta puede incluir además otros complejos solubles de metales de transición donde el ion metal incluye uno o varios seleccionados a partir del grupo que consta de bismuto, cerio, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, praseodimio, estaño, titanio, vanadio, zinc, y zirconio, para modificar y/o corregir el tono y la intensidad del color cian producido al calentarse. El método de preparar el complejo de cobalto soluble no es crítico en sí mismo, y se puede usar en la invención cualquiera de los varios métodos de sintetizar tales compuestos, que son conocidos.

La segunda tinta del juego de tintas incluye un complejo de oro soluble para uso al formar un color magenta. En la realización actualmente muy preferida, el complejo de oro soluble incluye un resinato de oro o dodecilmercaptida de oro. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, otros complejos de oro solubles se pueden utilizar alternativamente en la invención tal como: carboxilatos (en particular octanoatos, hexanoatos, estearatos, benzoatos, ftalatos, naftatos, y lauratos); quelatos; β -dicetonatos (en particular acetilacetatos); resinatos tal como terpineoles, pinenos,

ES 2 238 332 T3

y sus respectivos mercaptanos; fosfinas, y alcóxidos. El término “complejo de oro soluble” en el sentido en que se utiliza en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas se deberá entender de manera que también incluya dispersiones de oro coloidal. El complejo de oro soluble se puede combinar en solución con otros complejos solubles de metales de transición donde el ion metal incluye uno o varios seleccionados a partir del grupo que consta de aluminio, antimonio, bismuto, cromo, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, silicio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, itrio, zinc, y zirconio, para obtener una tinta magenta a menor costo y para modificar y/o corregir el tono y la intensidad del color magenta formado al calentarse.

La tercera tinta del juego de tintas incluye un complejo soluble de metales de transición para uso al formar un color amarillo. En la realización actualmente muy preferida, el complejo soluble de metales de transición de la tercera tinta incluye 2-etilhexanoato de praseodimio. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, otros complejos de praseodimio solubles se pueden utilizar alternativamente en la invención, tal como: carboxilatos (en particular octanoatos, hexanoatos, estearatos, benzoatos, ftalatos, naftenatos, y lauratos); quelatos; β -icetonatos (en particular acetil acetatos); resinatos, y alcóxidos. El complejo de coordinación de praseodimio soluble se puede combinar en solución con otros complejos solubles de metales de transición donde el ion metal incluye uno o varios seleccionados a partir del grupo que consta de antimonio, cerio, cromo, hierro, plomo, molibdeno, níquel, niobio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, zinc, y zirconio, para modificar y/o corregir el tono y la intensidad del color amarillo. El método de preparar el complejo de praseodimio soluble no es crítico en sí mismo, y se puede usar en la invención cualquiera de los varios métodos de sintetizar tales compuestos, que son conocidos.

Para desarrollar un color amarillo a partir de un complejo de praseodimio soluble al calentarse, tiene que haber zirconio presente. Sin la presencia de zirconio, se puede producir un color verde de silicato de praseodimio. La fuente del zirconio necesaria para la formación del color amarillo no es crítica en sí misma. Puede haber zirconio en el material vidriado aplicado al artículo impreso y/o se puede incluir como un componente de la tercera tinta tal como, por ejemplo, un complejo de zirconio. Preferiblemente, el zirconio está presente en el material vidriado aplicado al artículo impreso, inherentemente, o como un aditivo al vidriado/esmalte que se ha aplicado al artículo antes de imprimirse. Se obtiene un amarillo más intenso cuando el zirconio está presente en el material vidriado aplicado a la superficie del artículo impreso que cuando el zirconio está presente como un componente de la tinta.

Un vidriado/esmalte enriquecido con zirconio que se puede aplicar a la superficie de artículos a imprimir incluye desde aproximadamente 40% a aproximadamente 100% en peso de una frita de vidrio convencional de formación de vidriado o esmalte transparente o blanco a la que se ha añadido, como un componente de la frita de vidrio o como una adición triturada separada, desde aproximadamente 0% a aproximadamente 30% en peso de óxido de zirconio, ZrO_2 , y/o desde aproximadamente 0% a aproximadamente 30% en peso silicato de zirconio, $ZrSiO_2$. La cantidad de este vidriado/esmalte enriquecido con zirconio que se debe aplicar por metro cuadrado de superficie del artículo, dependerá del ciclo de cocción y temperatura máxima de cocción, pero variará generalmente dentro del rango de desde aproximadamente 25 g/m² a aproximadamente 1.000 g/m².

Como alternativa a una tinta a base de praseodimio, la tercera tinta del juego de tintas puede incluir una mezcla de complejos solubles de cromo y antimonio y/o una mezcla de complejos solubles de níquel y antimonio, junto con una fuente de titanio, que puede estar presente en la tinta como un complejo de titanio soluble y/o presente en el material vidriado aplicado a la superficie del artículo impreso como TiO_2 . En la actualidad, la realización más preferida de esta formulación alternativa de la tercera tinta del juego de tintas incluye una mezcla de 2-etilhexanoato de cromo y/o 2-etilhexanoato de níquel, trifenil antimonio u otro antimonio soluble en disolvente aromático, e isopropóxido de titanio u otro alcóxido de titanio. Como se ha indicado anteriormente, se apreciará que en esta realización alternativa de la invención se puede utilizar con éxito mezclas de otros complejos solubles de cromo, antimonio y titanio, tal como carboxilatos (en particular octanoatos, hexanoatos, estearatos, y lauratos), quelatos, β -dicetonatos (en particular acetil acetatos), resinatos, alcóxidos y carbonilos. La mezcla de complejos solubles de cromo y antimonio y/o la mezcla de complejos de níquel y antimonio, tanto si contiene complejos de titanio solubles como si no, se puede combinar en solución con otros complejos solubles de metales de transición donde el ion metal incluye uno o varios seleccionados a partir del grupo que consta de antimonio, cerio, cromo, hierro, plomo, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, praseodimio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, itrio, zinc, y zirconio, para modificar y/o corregir el tono y la intensidad del color amarillo.

Las tintas formadas a partir de una mezcla de complejos solubles de cromo, antimonio y titanio y/o complejos solubles de níquel, antimonio y titanio no necesitan la presencia de otros componentes para desarrollar un color amarillo. Sin embargo, cuando no está presente un complejo de titanio soluble como un componente de la tinta, debe estar presente TiO_2 en el material vidriado aplicado a la superficie del artículo impreso. El color amarillo formado según esta realización alternativa tiende a ser más intenso que el color amarillo formado usando la tinta preferida a base de praseodimio. Sin embargo, los colores amarillo formados a partir de tintas según esta realización alternativa de la invención tienden a ser de tono más beige (es decir, más anaranjado) que los colores amarillo formados usando la tinta preferida a base de praseodimio.

A diferencia de los juegos de tintas CMY convencionales de pigmentos orgánicos a baja temperatura, las tintas del juego de tintas para uso en la impresión en color por inyección de tinta de artículos a alta temperatura cerámicos vidriados según la presente invención no se pueden combinar para obtener un color negro de alta calidad. Aunque un juego de tres tintas CMY según la presente invención es útil para muchas aplicaciones, más preferiblemente el juego de tintas según la presente invención incluye además una cuarta tinta incluyendo un complejo de rutenio soluble para

ES 2 238 332 T3

uso al formar un color negro, o para uso al ajustar el tono y la intensidad de otros colores aplicados. En la realización actualmente muy preferida de la cuarta tinta, el complejo de rutenio soluble incluye 2-etilhexanoato de rutenio. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, se pueden utilizar alternativamente en la invención otros complejos de rutenio solubles, tal como carboxilatos (en particular octanoatos, hexanoatos, estearatos, y lauratos), quelatos, 5 (β -dicetonatos (en particular acetil acetonatos), resinatos, aminas, fosfinas, carbonilos y alcóxidos. El complejo de rutenio soluble se puede combinar en solución con otros complejos solubles de metales de transición donde el ion metal incluye uno o varios seleccionados a partir del grupo que consta de antimonio, cromo, cobalto, cobre, oro, iridio, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, paladio, platino, estaño, titanio, tungsteno, y vanadio, para reducir el costo de la tinta y/o para modificar y/o corregir el tono y la intensidad del color negro. También se puede utilizar una 10 tinta negra para regular la intensidad de otro color aplicado.

Para formular las tintas del juego de tintas según la presente invención de tal manera que se puedan aplicar a un artículo usando una impresora de inyección de tinta, las tintas deberán tener una densidad, viscosidad y tensión superficial apropiadas. La viscosidad de las tintas debe estar dentro del rango de desde aproximadamente 5 centipoises a 15 aproximadamente 50 centipoises, y más preferiblemente desde aproximadamente 5 centipoises a aproximadamente 20 centipoises. La tensión superficial deberá estar dentro del rango de desde aproximadamente 20 mN/m a aproximadamente 40 mN/m. Y la densidad de las tintas deberá estar preferiblemente dentro del rango de desde aproximadamente 0,6 g/ml a aproximadamente 2,5 g/ml, y más preferiblemente 0,7 g/ml a 1,2 g/ml. Las tintas se pueden preparar de tal manera que cumplan estos criterios para impresión por inyección de tinta disolviéndose en uno o varios disolventes 20 adecuados.

Aunque las tintas del juego de tintas según la presente invención son especialmente adecuadas para aplicación usando una impresora de inyección de tinta, se pueden aplicar a la superficie vidriada de un artículo por otros procesos tal como, por ejemplo, procesos de serigrafía y rodillo. Cuando se utilizan de esta manera, la viscosidad, tensión 25 superficial y densidad de las tintas se debe ajustar para adecuarlas al proceso de aplicación especial que se usa.

Preferiblemente, el solvente o solventes utilizados en las tintas del juego de tintas según la presente invención no son solubles o miscibles en agua. También es preferible que los solventes usados para preparar las tintas del juego de tintas tengan poca o nula volatilidad. Los disolventes preferidos para uso en la invención incluyen, por ejemplo, 30 parafinas, isoparafinas, nafténicos, aromáticos o hidrocarburos alifáticos, éteres, alcoholes, ésteres y cetonas.

Las tintas del juego de tintas de la presente invención no contienen preferiblemente agua o soluciones ácidas que pueden corroer y deteriorar los cabezales de impresión por inyección de tinta. Además, las tintas del juego de tintas preferiblemente no contienen sólidos en suspensión que puede conducir a la sedimentación de las tintas y la obstruc- 35 ción de los cabezales de impresión por inyección de tinta. Además, las tintas del juego de tintas son preferiblemente no miscibles con agua, lo que evita la penetración de la tinta en la capa de vidriado no cocida debido a humedad residual e inhibe la difusión del diseño aplicado debido a humedad ambiente.

La presente invención también incluye un nuevo método de decorar la superficie de un artículo con al menos un color intermedio. El método según la presente invención incluye: (1) proporcionar un juego de tintas incluyendo al 40 menos tres tintas separadas, incluyendo una primera tinta del juego de tintas un complejo de cobalto soluble para uso al formar un color cian, incluyendo una segunda tinta del juego de tintas un complejo de oro soluble para uso al formar un color magenta, e incluyendo una tercera tinta del juego de tintas un complejo soluble de metales de transición para uso al formar un color amarillo, (2) aplicar las tintas del juego de tintas a la superficie vidriada de un artículo usando una 45 impresora de inyección de tinta de tal manera que al menos dos de las tintas se combinen en la superficie del artículo donde se desea un color intermedio; y (3) calentar el artículo a una temperatura superior a 500°C para descomponer los complejos solubles de metales de transición de tal manera que los iones metal formen óxidos o combinaciones con el material vidriado en el que se depositan para producir el color intermedio deseado en la superficie del artículo cuando se observan a simple vista. 50

Las tintas del juego de tintas según la presente invención se pueden aplicar a la superficie de un artículo usando dispositivos convencionales de impresión por inyección de tinta, que son conocidos. Se describen ejemplos adecuados de dispositivos de impresión por inyección de tinta en las patentes siguientes concedidas a Xaar Technology Limited de Cambridge, Inglaterra; Barkley y otros, Patente de Estados Unidos 5.003.679; Michaelis y otros, Patente de Es- 55 tados Unidos 5.189.437; Paton, Patente de Estados Unidos 5.512.922; y Harvey y otros, Patente de Estados Unidos 5.842.258. Las tintas se depositan preferiblemente como gotas en la superficie del artículo impreso. El volumen de tinta en cada gota variará dependiendo de la impresora de inyección de tinta usada, pero preferiblemente cada gota tendrá un volumen de aproximadamente 80 picolitros de tinta. Cuando se aplican de esta manera, se puede aplicar un máximo de aproximadamente 3.500 gotas en un solo centímetro cuadrado, aplicándose un máximo de aproximada- 60 mente 0,00027848 gramos de tinta por centímetro cuadrado (2,7848 g/m²). Estas cantidades dependen de la velocidad y resolución del cabezal impresor. El volumen y la densidad de gotas de la tinta pueden tener un efecto significativo en la intensidad de color resultante. Además de cumplir los criterios de viscosidad, tensión superficial y densidad antes descritos, las tintas tienen preferiblemente una volatilidad nula o muy baja para evitar que la evaporación de solven- te haga que los complejos solubles de metales de transición precipiten de la solución y bloqueen las boquillas del 65 cabezal de impresión por inyección de tinta. Además, las tintas exhiben preferiblemente una conductividad eléctrica mínima o nula. Para incrementar la intensidad del color producido al calentarse, se puede aplicar gotas tinta en capas de solapamiento en la superficie del artículo impreso.

ES 2 238 332 T3

La invención también proporciona un nuevo artículo que tiene una imagen incluyendo al menos un color intermedio formado sobre el mismo usando una impresora de inyección de tinta y un juego de tintas incluyendo una primera tinta incluyendo un complejo de cobalto soluble para uso al formar un color cian, incluyendo una segunda tinta del juego de tintas un complejo de oro soluble para uso al formar un color magenta, e incluyendo una tercera tinta del juego de tintas un complejo soluble de metales de transición para uso al formar un color amarillo. En una realización preferida, el artículo incluye un azulejo cerámico vidriado. En la realización muy preferida, el artículo tiene una imagen formada sobre el mismo que incluye un color negro que se formó usando una impresora de inyección de tinta y un juego de tintas que también incluía una cuarta tinta incluyendo un complejo de rutenio soluble para uso al formar un color negro.

El juego de tintas de la presente invención se puede usar para generar una amplia gama de colores en artículos a alta temperatura usando tecnología de impresión por inyección de tinta, incluyendo colores intermedios, tal como, por ejemplo, naranja, rojo, verde, azul y marrón. Los colores producidos usando las tintas del juego de tintas según la presente invención son superiores en términos de intensidad en comparación con colores producidos a partir de tintas de alta temperatura conocidas para aplicación usando una impresora de inyección de tinta. Además, las tintas según la presente invención producen colores de mayor intensidad con carga metálica más baja que dichas tintas.

Las tintas del juego de tintas según la presente invención son especialmente útiles para generar diseños multicolor complejos en azulejos cerámicos vidriados que se producen en un solo ciclo de cocción rápida. La capacidad de controlar exactamente la combinación de las tintas usando tecnología de impresión por inyección de tinta permite generar rápidamente imágenes de calidad fotográfica en azulejos cerámicos usando el juego de tintas según la presente invención. Imágenes adquiridas o generadas usando un ordenador, una cámara digital, y/o un escáner, se pueden aplicar rápidamente como imágenes a un azulejo cerámico usando una impresora de inyección de tinta y el juego de tintas según la presente invención.

Los ejemplos siguientes solamente pretenden ilustrar la invención y no se deberá interpretar que imponen limitaciones a las reivindicaciones.

Ejemplo 1

Se prepararon once soluciones de metales de transición disolviendo una cantidad apropiada de un complejo de metales de transición (adquirido de uno o varios de los proveedores indicados en la memoria descriptiva anteriormente) en una cantidad apropiada de un disolvente de hidrocarburo aromático de propiedad que se puede adquirir bajo la denominación comercial HAN 8070 de Exxon Chemical de Houston, Texas, para obtener una solución que tiene una carga final de metales de transición, en peso, como se indica en la Tabla I siguiente:

TABLA I

Metal de transición	Carga de metal	Fuente
Co	7,2%	octanoato de cobalto
Fe	3,6%	octanoato de hierro
Ni	10,0%	2-etilhexanoato de níquel
Zn	22,0%	2-etilhexanoato de zinc
Bi	24,0%	2-etilhexanoato de bismuto
Ce	10,0%	2-etilhexanoato de cerio
Cr	3,0%	2-etilhexanoato de cromo
Mn	7,2%	2-etilhexanoato de manganeso
Sn	10,9%	dilaurato de dibutil estaño
Ti	14,0%	n-butóxido de titanio
V	4,0%	2-etilhexanoato de vanadio

ES 2 238 332 T3

Se prepararon once tintas de las once soluciones de metales de transición expuestas en la Tabla I anteriormente. Las tintas se prepararon mezclando cantidades apropiadas de las soluciones de metales de transición expuestas en la Tabla I anterior en las relaciones apropiadas (en peso) como se representa en la Tabla II. Las tintas se aplicaron a una velocidad de aproximadamente 2,7848 g/m² usando un cabezal de impresión por inyección de tinta XaarJet 500 fabricado por Xaar Technology Limited de Cambridge, Inglaterra, a un cuerpo de azulejo cerámico verde (sin cocer) al que previamente se había aplicado por rociado en húmedo y secado un vidriado transparente que se puede adquirir bajo la denominación comercial FCE-671 de Ferro Corporation de Cleveland, Ohio. Nota: para este Ejemplo, se añadió un 4,0% adicional de TiO₂ (en peso de la composición de vidriado estándar) a la composición de vidriado estándar antes de aplicarla al azulejo cerámico.

Después de la impresión, se cocieron los azulejos cerámicos vidriados en un ciclo único convencional de cocción rápida en un horno de solera y rodillo con una temperatura máxima de 1.120°C en un ciclo de frío a frío de una hora. Los valores de color CIELAB se midieron en la superficie de los azulejos cerámicos vidriados cocidos donde las tintas individuales se aplicaron usando un espectrómetro ACS SpectreFlash 600 con un observador a 10 grados e indican en la Tabla II siguiente:

TABLA II

Tinta	Metales en tinta	L*	a*	b*
1-1	Co	65,69	1,29	-15,58
1-2	2 Co: 1 Fe	71,97	-0,03	-9,04
1-3	2 Co: 1 Ni	75,05	-0,94	-2,89
1-4	4 Co: 1 Zn	74,90	-0,54	-6,52
1-5	2 Co: 1 Bi	76,93	-0,67	-4,32
1-6	2 Co: 1 Ce	75,50	-0,58	-5,96
1-7	2 Co: 1 Cr	71,98	-1,69	9,25
1-8	2 Co: 1 Mn	73,01	-0,31	-6,66
1-9	2 Co: 1 Sn	75,37	-0,65	-5,95
1-10	2 Co: 1 Ti	72,13	-0,18	-9,68
1-11	2 Co: 1 V	77,12	-0,76	-3,79

El valor L* es una medida de la intensidad o luminosidad del color. El valor a* es una medida de la rojez (a* positivo) y/o el verdor (a* negativo) del color. Y el valor b* es una medida de la amarillez (b* positivo) y/o azulado (b* negativo) del color. Los resultados expuestos en la Tabla II anterior muestran que una tinta conteniendo un cobalto complejo solamente produce un color azul de tono ligeramente rojo, y que se puede añadir otros varios metales de transición para regular el color de un azul de rojizo a un cian auténtico. El Ejemplo 1-7 muestra, en particular, que se puede añadir cromo a una tinta a base de complejo de cobalto para regular el color de un azul a un amarillo verdoso.

Ejemplo 2

Se prepararon cinco soluciones de metales de transición disolviendo una cantidad apropiada de un complejo de metales de transición (adquirido de uno o varios de los proveedores indicados en la memoria descriptiva anteriormente) en una cantidad apropiada de un disolvente de hidrocarburo aromático de propiedad que se puede adquirir bajo la denominación comercial HAN 8070 de Exxon Chemical de Houston, Texas, para obtener una solución que tiene una carga final de metales de transición, en peso, como se indica en la Tabla III siguiente:

ES 2 238 332 T3

TABLA III

Metal de transición	Carga de metal	Fuente
Au	2,0%	resinato de oro
Au	8,0%	dodecilmercaptida de oro
Cr	3,0%	2-etilhexanoato de cromo
Sn	10,9%	dilaurato de dibutil estaño
Zr	3,6%	2-etilhexanoato de zirconio

Se prepararon cuatro tintas de las cinco soluciones de metales de transición expuestas en la Tabla III anterior. Las tintas se prepararon mezclando cantidades apropiadas de las soluciones de metales de transición expuestas en la Tabla III anterior en las relaciones apropiadas (en peso) como se expone en la Tabla IV. Las tintas se aplicaron a una velocidad de aproximadamente 2,7848 g/m² usando un cabezal de impresión por inyección de tinta XaarJet 500 fabricado por Xaar Technology Limited de Cambridge, Inglaterra, a un cuerpo de azulejo cerámico verde (sin cocer) al que previamente se había aplicado por rociado en húmedo y secado un vidriado transparente que se puede obtener bajo la denominación comercial FCE-671 de Ferro Corporation de Cleveland, Ohio.

Después de la impresión, el azulejo cerámico vidriado se coció en un ciclo único convencional de cocción rápida en un horno de solera y rodillo con una temperatura máxima de 1.120°C en un ciclo de frío a frío de una hora. Los valores de color CIELAB se midieron en la superficie del azulejo cerámico vidriado cocido donde las tintas individuales se aplicaron usando un espectrómetro ACS SpectreFlash 600 con un observador a 10 grados y exponen en la Tabla IV siguiente:

TABLA IV

Tinta	Metales en tinta	L*	a*	b*
2-1	Au (2%)	63,03	23,08	-2,23
2-2	1 Au (8%): 0,5 Cr: 2 Sn: 0,5 Zr	55,17	28,52	-1,83
2-3	1 Au (8%): 0,5 Cr: 2 Sn: 1,5 Zr	60,90	25,86	-2,11
2-4	1 Au (8%): 0,5 Cr: 3,5 Sn	60,17	25,96	-2,15

Los resultados expuestos en la Tabla IV anterior muestran que un aumento del contenido de oro de la tinta aumenta la intensidad del color producido, y que se puede añadir otros varios metales de transición para modificar el tono del color.

Ejemplo 3

Se prepararon tres soluciones de metales de transición disolviendo una cantidad apropiada de un complejo de metales de transición (adquirido de uno o varios de los proveedores indicados en la memoria descriptiva anteriormente) en una cantidad apropiada de un disolvente de hidrocarburo aromático de propiedad que se puede adquirir bajo la denominación comercial HAN 8070 de Exxon Chemical de Houston, Texas, para obtener una solución que tiene una carga final de metales de transición, en peso, como se indica en la Tabla V siguiente:

ES 2 238 332 T3

TABLA V

Metal de transición	Carga de metal	Fuente
Ru	6%	octoato de rutenio
Ru	7%	carbonilo de rutenio
Co	6%	2-etilhexanoato de cobalto
Au	2%	dodecilmercaptida de oro

Se prepararon tres tintas de las cuatro soluciones de metales de transición expuestas en la Tabla V anteriormente. Las tintas se prepararon mezclando cantidades apropiadas de las soluciones de metales de transición expuestas en la Tabla V anterior en las relaciones apropiadas (en peso) como se expone en la Tabla VI. Las tintas se aplicaron a una velocidad de aproximadamente 2,7848 g/m² usando un cabezal de impresión por inyección de tinta XaarJet 500 fabricado por Xaar Technology Limited de Cambridge, Inglaterra, a un cuerpo de azulejo cerámico verde (sin cocer) al que previamente se había aplicado por rociado en húmedo y secado un vidriado transparente que se puede obtener bajo la denominación comercial FCE-671 de Ferro Corporation de Cleveland, Ohio.

Después de la impresión, el azulejo cerámico vidriado se coció en un ciclo único convencional de cocción rápida en un horno de solera y rodillo con una temperatura máxima de 1.120°C en un ciclo de frío a frío de una hora. Los valores de color CIELAB se midieron en la superficie del azulejo cerámico vidriado cocido donde las tintas individuales se aplicaron usando un espectrómetro ACS SpectreFlash 600 con un observador a 10 grados y exponen en la Tabla VI siguiente:

TABLA VI

Tinta	Metales en tinta	L*	a*	b*
3-1	1 Ru (6%): 2 Co (6%): 2 Au (2%)	41,34	-2,47	6,96
3-2	Ru (6%)	45,51	-1,78	7,76
3-3	Ru (7%)	38,90	-0,96	6,88

Los resultados expuestos en la Tabla VI anterior muestran que se obtiene negro con el uso de rutenio en una tinta. Se puede usar metales adicionales para regular el tono del color obtenido. La intensidad del color se puede incrementar con un aumento de la carga de rutenio en la tinta.

Ejemplo 4

Se prepararon cinco soluciones de metales de transición disolviendo una cantidad apropiada de un complejo de metales de transición (adquirido de uno o varios de los proveedores indicados en la memoria descriptiva anteriormente) en una cantidad apropiada de un disolvente de hidrocarburo aromático de propiedad que se puede obtener bajo la denominación comercial HAN 8070 de Exxon Chemical de Houston, Texas, para obtener una solución que tiene una carga final de metales de transición, en peso, como se indica en la Tabla VII siguiente:

TABLA VII

Metal de transición	Carga de metal	Fuente
Ce	10,0%	2-etilhexanoato de cerio
Cr	3,0%	2-etilhexanoato de cromo
Ti	14%	n-butóxido de titanio
Mo	15,0%	2-etilhexanoato de molibdeno
Sb	10,0%	n-butóxido de antimonio

ES 2 238 332 T3

Se prepararon diecisiete tintas de las cinco soluciones de metales de transición expuestas en la Tabla VII anterior. Las tintas se prepararon mezclando cantidades apropiadas de las soluciones de metales de transición expuestas en la Tabla VII anterior en las relaciones apropiadas (en peso) como se representa en la Tabla VIII. Las tintas se aplicaron a una velocidad de aproximadamente 2,7848 g/m² usando un cabezal de impresión por inyección de tinta XaarJet 500 fabricado por Xaar Technology Limited de Cambridge, Inglaterra, a un cuerpo de azulejo cerámico verde (sin cocer) al que previamente se había aplicado por rociado en húmedo y secado un vidriado transparente que se puede obtener bajo la denominación comercial FCE-671 de Ferro Corporation de Cleveland, Ohio. La Tabla VIII también muestra si se añadió TiO₂ adicional a la composición de vidriado estándar.

Después de la impresión, el azulejo cerámico vidriado se coció en un ciclo único convencional de cocción rápida en un horno de solera y rodillo con una temperatura máxima de 1.120°C en un ciclo de frío a frío de una hora. Los valores de color CIELAB se midieron en la superficie del azulejo cerámico vidriado cocido donde las tintas individuales se aplicaron usando un espectrómetro ACS SpectreFlash 600 con un observador a 10 grados y exponen en la Tabla VIII siguiente:

TABLA VIII

Tinta	Metales en tinta	TiO ₂ añadido en vidriado	L*	a*	b*
4-1	1 Cr: 3 Sb	--	87,03	-0,86	3,68
4-2	1 Cr: 3 Sb	3,0%	80,75	0,72	27,09
4-3	1 Cr: 3 Sb	4,0%	80,01	1,6	31,07
4-4	1 Cr: 3 Sb	6,0%	77,15	5,51	37,87
4-5	1 Cr: 3 Sb: 10 Ti	--	86,91	-1,09	4,02
4-6	1 Cr: 3 Sb: 10 Ti	3,0%	85,17	-0,90	9,54
4-7	1 Cr: 3 Sb: 10 Ti	4,0%	83,54	-1,19	17,19
4-8	1 Cr: 3 Sb: 10 Ti	6,0%	84,95	-0,81	23,59
4-9	1 Cr: 1 Sb: 2 Mo	--	85,94	-2,44	7,14
4-10	1 Cr: 1 Sb: 2 Mo	3,0%	79,37	1,67	21,1
4-11	1 Cr: 1 Sb: 2 Mo	4,0%	72,58	6,43	32,24

ES 2 238 332 T3

5	4-12	1 Cr: 1 Sb: 1 Mo: 1 Ce	--	86,15	-1,82	5,98
	4-13	1 Cr: 1 Sb: 1 Mo: 1 Ce	3,0%	80,67	0,87	20,14
10	4-14	1 Cr: 1 Sb: 1 Mo: 1 Ce	4,0%	77,77	2,99	28,18
	4-15	1 Cr: 2 Ce: 1 Mo	--	86,43	-1,81	6,27
15	4-16	1 Cr: 2 Ce: 1 Mo	3,0%	82,68	-1,05	16,87
	4-17	1 Cr: 2 Ce: 1 Mo	4,0%	79,35	0,70	26,14
20						

25 Las tintas 4-1 a 4-4 expuestas en la Tabla VIII anterior muestran el efecto de añadir TiO_2 al vidriado cuando no hay complejo de titanio presente en la tinta. Las tintas 4-5 a 4-17 expuestas en la Tabla VIII muestran el efecto de añadir titanio en la tinta y/o en el vidriado, y el efecto de otros metales en la amarillez del color producido.

30 Los expertos en la materia pensarán fácilmente en ventajas adicionales y modificaciones. Por lo tanto, la invención en sus aspectos más amplios no se limita a los detalles específicos y ejemplos ilustrativos mostrados y descritos en la presente memoria. Por consiguiente, se pueden hacer varias modificaciones sin apartarse del espíritu o alcance de la idea general de la invención definida por las reivindicaciones anexas y sus equivalentes.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un juego de tintas para uso al decorar la superficie vidriada de un artículo usando una impresora de inyección de tinta, incluyendo el juego de tintas al menos tres tintas separadas conteniendo complejos solubles de metales de transición que, al calentarse a una temperatura desde aproximadamente 500°C a aproximadamente 1300°C, se descomponen para formar óxidos de color y/o combinaciones de color con uno o varios materiales del vidriado, incluyendo una primera tinta del juego de tintas un complejo de cobalto soluble para uso al formar un color cian, incluyendo una segunda tinta del juego de tintas un complejo de oro soluble para uso al formar un color magenta e
10 incluyendo una tercera tinta del juego de tintas un complejo soluble de metales de transición para uso al formar un color amarillo.
- 15 2. El juego de tintas según la reivindicación 1, donde la primera tinta incluye además un complejo soluble de uno o varios metales de transición seleccionados a partir del grupo que consta de bismuto, cerio, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, praseodimio, estaño, titanio, vanadio, zinc, y zirconio.
- 20 3. El juego de tintas según la reivindicación 1, donde la segunda tinta incluye además un complejo soluble de uno o varios metales de transición seleccionados a partir del grupo que consta de aluminio, antimonio, bismuto, cromo, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, silicio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, itrio, zinc y zirconio.
- 25 4. El juego de tintas según la reivindicación 1, donde la tercera tinta incluye un complejo de praseodimio soluble.
- 30 5. El juego de tintas según la reivindicación 4, donde la tercera tinta incluye además un complejo de zirconio soluble.
- 35 6. El juego de tintas según la reivindicación 4, donde la tercera tinta incluye además un complejo soluble de uno o varios metales de transición seleccionados a partir del grupo que consta de antimonio, cerio, cromo, hierro, plomo, molibdeno, níquel, niobio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, zinc, y zirconio.
- 40 7. El juego de tintas según la reivindicación 1, donde la tercera tinta incluye una mezcla de complejos solubles de cromo y antimonio.
- 45 8. El juego de tintas según la reivindicación 7, donde la tercera tinta incluye además un complejo de titanio soluble.
- 50 9. El juego de tintas según la reivindicación 7. Donde la tercera tinta incluye además un complejo soluble de uno o varios metales de transición seleccionados a partir del grupo que consta de cerio, hierro, plomo, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, praseodimio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, itrio, zinc, y zirconio.
- 55 10. El juego de tintas según la reivindicación 1, donde la tercera tinta incluye una mezcla de complejos solubles de níquel y antimonio.
- 60 11. El juego de tintas según la reivindicación 10, donde la tercera tinta incluye además un complejo de titanio soluble.
- 65 12. El juego de tintas según la reivindicación 10, donde la tercera tinta incluye además un complejo soluble de uno o varios metales de transición seleccionados a partir del grupo que consta de cerio, cromo, hierro, plomo, manganeso, molibdeno, niobio, praseodimio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, itrio, zinc, y zirconio.
- 70 13. El juego de tintas según la reivindicación 1, donde los complejos solubles de metales de transición incluye uno o varios compuestos seleccionados a partir del grupo que consta de carboxilatos, alcóxidos, β -dicetonatos, quelatos, resيناتos, carbonilos, mercaptanos, fosfinas, aminas, y amidas.
- 75 14. El juego de tintas según la reivindicación 13, donde el complejo soluble de metales de transición de la primera tinta incluye un carboxilato de cobalto insoluble en agua conteniendo de 5 a 22 átomos de carbono.
- 80 15. El juego de tintas según la reivindicación 13, donde el complejo soluble de metales de transición de la segunda tinta incluye uno o varios seleccionados a partir del grupo que consta de dodecilmercaptida de oro, resيناتos de oro, resinato mercaptanos de oro, acetilacetato de oro, fosfinas de oro, y dispersiones de oro coloidal.
- 85 16. El juego de tintas según la reivindicación 13, donde el complejo soluble de metales de transición de la tercera tinta incluye un carboxilato de praseodimio insoluble en agua conteniendo de 5 a 22 átomos de carbono.
- 90 17. El juego de tintas según la reivindicación 13, donde el complejo soluble de metales de transición de la tercera tinta incluye una mezcla de un carboxilato de cromo insoluble en agua conteniendo de 5 a 22 átomos de carbono y un alcóxido o carboxilato de antimonio insoluble en agua conteniendo de 5 a 22 átomos de carbono.
- 95 18. El juego de tintas según la reivindicación 13, donde el complejo soluble de metales de transición de la tercera

ES 2 238 332 T3

tinta incluye una mezcla de un carboxilato de cromo insoluble en agua conteniendo de 5 a 22 átomos de carbono, trifenil antimonio, y un alcóxido de titanio.

5 19. El juego de tintas según la reivindicación 13, donde el complejo soluble de metales de transición de la tercera tinta incluye una mezcla de un carboxilato de níquel insoluble en agua conteniendo de 5 a 22 átomos de carbono y un carboxilato de antimonio insoluble en agua conteniendo de 5 a 22 átomos de carbono.

10 20. El juego de tintas según la reivindicación 13, donde el complejo soluble de metales de transición de la tercera tinta incluye una mezcla de un carboxilato de níquel insoluble en agua conteniendo de 5 a 22 átomos de carbono, trifenil antimonio, y un alcóxido de titanio.

15 21. El juego de tintas según la reivindicación 1, donde cada tinta separada incluye además uno o varios solventes seleccionados a partir del grupo que consta de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos insaturados, agua, hidrocarburos saturados, fracciones de destilados de petróleo, hidrocarburos saturados cíclicos, éteres, ésteres, cetonas, alcoholes, nitrilos, hidrocarburos halogenados, y dimetilsulfóxido.

22. El juego de tintas según la reivindicación 21, donde dicho solvente incluye uno o varios seleccionados a partir del grupo que consta de parafinas, isoparafinas, nafténicos, y fracciones de destilados de petróleo.

20 23. El juego de tintas según la reivindicación 1, donde cada tinta separada tiene una viscosidad de desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50 centipoises.

24. El juego de tintas según la reivindicación 1, donde cada tinta separada tiene una tensión superficial de desde aproximadamente 20 a aproximadamente 40 mN/m.

25 25. El juego de tintas según la reivindicación 1, donde cada tinta separada tiene una densidad de desde aproximadamente 0,6 a aproximadamente 2,5 g/ml.

30 26. El juego de tintas según la reivindicación 1, incluyendo además una cuarta tinta incluyendo un complejo de rutenio soluble para uso al formar un color negro.

35 27. El juego de tintas según la reivindicación 26, donde la cuarta tinta incluye además un complejo soluble de uno o varios metales de transición seleccionados a partir del grupo que consta de antimonio, cromo, cobalto, cobre, oro, iridio, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, paladio, platino, estaño, titanio, tungsteno, y vanadio.

28. El juego de tintas según la reivindicación 26, donde el complejo de rutenio soluble de la cuarta tinta incluye uno o más compuestos seleccionados a partir del grupo que consta de carboxilatos, alcóxidos, β -dicetonatos, quelatos, carbonilos, fosfinas, aminas y resinas.

40 29. El juego de tintas según la reivindicación 28, donde el complejo de coordinación de rutenio soluble de la cuarta tinta incluye un carboxilato de rutenio conteniendo de 5 a 22 átomos de carbono.

45 30. El juego de tintas según la reivindicación 26, donde dicha cuarta tinta incluye además uno o varios solventes seleccionados a partir del grupo que consta de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos insaturados, agua, hidrocarburos saturados, fracciones de destilados de petróleo, hidrocarburos saturados cíclicos, éteres, ésteres, cetonas, alcoholes, nitrilos, hidrocarburos halogenados, y dimetilsulfóxido.

50 31. El juego de tintas según la reivindicación 30, donde dicho solvente incluye uno o varios seleccionados a partir del grupo que consta de parafinas, isoparafinas, nafténicos, trementina, y fracciones de destilados de petróleo.

32. El juego de tintas según la reivindicación 26, donde dicha cuarta tinta tiene una viscosidad de desde aproximadamente 5 a aproximadamente 50 centipoises.

55 33. El juego de tintas según la reivindicación 26, donde dicha cuarta tinta tiene una tensión superficial de desde aproximadamente 20 a aproximadamente 40 mN/m.

34. El juego de tintas según la reivindicación 26, donde dicha cuarta tinta tiene una densidad de desde aproximadamente 0,6 a aproximadamente 2,5 g/ml.

60 35. Un método de decorar una superficie vidriada de un artículo con una impresora de inyección de tinta incluyendo:

65 proporcionar un juego de tintas incluyendo al menos una primera tinta incluyendo un complejo de cobalto soluble para uso al formar un color cian, una segunda tinta incluyendo un complejo de oro soluble para uso al formar un color magenta y una tercera tinta incluyendo un complejo soluble de metales de transición para uso al formar un color amarillo;

aplicar las tintas del juego de tintas a la superficie vidriada del artículo usando una impresora de inyección de tinta,

ES 2 238 332 T3

aplicándose al menos dos de las tintas en o cerca del mismo punto en la superficie vidriada del artículo, donde se desea un color intermedio; y

5 calentar el artículo impreso a una temperatura desde aproximadamente 500°C a aproximadamente 1300°C para fundir el vidriado y formar los colores deseados.

36. El método de la reivindicación 35, donde el juego de tintas incluye además una cuarta tinta incluyendo un complejo de rutenio soluble para uso al formar un color negro.

10 37. El método de la reivindicación 35, donde la tercera tinta del juego de tintas incluye un complejo de praseodimio soluble y la superficie vidriada del artículo contiene ZrO_2 y/o $ZrSiO_2$.

15 38. El método de la reivindicación 35, donde la tercera tinta del juego de tintas incluye una mezcla de complejos solubles de praseodimio y zirconio.

39. El método de la reivindicación 35, donde la tercera tinta del juego de tintas incluye una mezcla de complejos solubles de cromo y antimonio y la superficie vidriada del artículo contiene TiO_2 .

20 40. El método de la reivindicación 35, donde la tercera tinta del juego de tintas incluye una mezcla de complejos solubles de cromo, antimonio y titanio.

41. El método de la reivindicación 35, donde la tercera tinta del juego de tintas incluye una mezcla de complejos solubles de níquel y antimonio y la superficie vidriada del artículo contiene TiO_2 .

25 42. El método de la reivindicación 35, donde la tercera tinta del juego de tintas incluye una mezcla de complejos solubles de níquel, antimonio y titanio.

43. El método de la reivindicación 35, donde el artículo incluye un cuerpo de cerámica.

30 44. El método de la reivindicación 43, donde el cuerpo de cerámica incluye un azulejo arquitectónico.

45. Un artículo que tiene una decoración aplicada a al menos una superficie vidriada del mismo, formándose la decoración usando una impresora de inyección de tinta y un juego de tintas incluyendo al menos tres tintas separadas conteniendo complejos solubles de metales de transición que, al calentarse a una temperatura desde aproximadamente 500°C a aproximadamente 1300°C, se descomponen para formar óxidos de color y/o combinaciones de color con uno o varios materiales del vidriado, incluyendo una primera tinta del juego de tintas un complejo de cobalto soluble para uso al formar un color cian, incluyendo una segunda tinta del juego de tintas un complejo de oro soluble para uso al formar un color magenta, e incluyendo una tercera tinta del juego de tintas un complejo soluble de metales de transición para uso al formar un color amarillo.

40 46. El artículo según la reivindicación 45, donde la decoración se adquirió o generó usando un ordenador, una cámara digital, y/o un escáner.

45 47. Una tinta para uso al formar una decoración en una superficie vidriada de un artículo que se ha de calentar a una temperatura de aproximadamente 500°C a aproximadamente 1300°C, incluyendo dicha tinta un complejo soluble de metales de transición.

50 48. La tinta según la reivindicación 47, donde dicho complejo de metales de transición incluye uno o más compuestos seleccionados a partir del grupo que consta de carboxilatos, alcóxidos, β -dicetonatos, quelatos, resيناتos, carbonilos, mercaptanos, fosfinas, aminas, y amidas.

49. La tinta según la reivindicación 47, donde dicha tinta no contiene sólidos suspendidos.

55 50. La tinta según la reivindicación 47, donde dicha tinta incluye además uno o varios solventes seleccionados a partir del grupo que consta de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos insaturados, agua, hidrocarburos saturados, fracciones de destilados de petróleo, hidrocarburos saturados cíclicos, éteres, ésteres, cetonas, alcoholes, nitrilos, hidrocarburos halogenados, y dimetilsulfóxido.

60 51. La tinta según la reivindicación 50, donde dicha tinta es inmisible en agua.

52. La tinta según la reivindicación 47, donde dicho complejo soluble de metales de transición incluye un complejo de cobalto soluble.

65 53. La tinta según la reivindicación 52, donde dicha tinta incluye además un complejo soluble de uno o varios metales de transición seleccionados a partir del grupo que consta de bismuto, cerio, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, praseodimio, estaño, titanio, vanadio, zinc, y zirconio.

ES 2 238 332 T3

54. La tinta según la reivindicación 47, donde dicho complejo soluble de metales de transición incluye un complejo de oro soluble.

55. La tinta según la reivindicación 54, donde dicha tinta incluye además un complejo soluble de uno o varios metales de transición seleccionados a partir del grupo que consta de aluminio, antimonio, bismuto, cromo, cobre, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, silicio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, itrio, zinc y zirconio.

56. La tinta según la reivindicación 47, donde dicho complejo soluble de metales de transición incluye un complejo de praseodimio soluble.

10

57. La tinta según la reivindicación 56, donde dicha tinta incluye además un complejo soluble de uno o varios metales de transición seleccionados a partir del grupo que consta de antimonio, cerio, cromo, hierro, plomo, molibdeno, níquel, niobio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, zinc, y zirconio.

15

58. La tinta según la reivindicación 47, donde dicho complejo soluble de metales de transición incluye una mezcla de complejos solubles de cromo y antimonio.

20

59. La tinta según la reivindicación 58, donde dicha tinta incluye además un complejo soluble de uno o varios metales de transición seleccionados a partir del grupo que consta de cerio, hierro, plomo, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, praseodimio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, itrio, zinc, y zirconio.

60. La tinta según la reivindicación 47, donde dicho complejo soluble de metales de transición incluye una mezcla de complejos solubles de níquel y antimonio.

25

61. La tinta según la reivindicación 60, donde dicha tinta incluye además un complejo soluble de uno o varios metales de transición seleccionados a partir del grupo que consta de cerio, cromo, hierro, plomo, manganeso, molibdeno, niobio, praseodimio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, itrio, zinc, y zirconio.

30

62. La tinta según la reivindicación 47, donde dicho complejo soluble de metales de transición incluye un complejo de rutenio soluble.

35

63. La tinta según la reivindicación 62, donde dicha tinta incluye además un complejo soluble de uno o varios metales de transición seleccionados a partir del grupo que consta de antimonio, cromo, cobalto, cobre, oro, iridio, hierro, manganeso, molibdeno, níquel, paladio, platino, estaño, titanio, tungsteno, y vanadio.

64. Un método de decorar un artículo incluyendo los pasos de:

(i) aplicar un vidriado a dicho artículo;

40

(ii) aplicar una tinta incluyendo un complejo soluble de metales de transición sobre dicho vidriado;

(iii) calentar dicho artículo a una temperatura de aproximadamente 500°C a aproximadamente 1300°C.

45

50

55

60

65