

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 108**

51 Int. Cl.:
C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08861549 .7**
96 Fecha de presentación: **18.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2231794**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2010**

54 Título: **TINTAS PARA IMPRESIÓN DIGITAL SOBRE MATERIALES CERÁMICOS, UN PROCEDIMIENTO PARA IMPRESIÓN DIGITAL SOBRE MATERIALES CERÁMICOS USANDO DICHAS TINTAS Y MATERIALES CERÁMICOS OBTENIDOS MEDIANTE DICHO PROCEDIMIENTO DE IMPRESIÓN.**

30 Prioridad:
19.12.2007 IT MI20072385

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.11.2011

73 Titular/es:
**METCO S.R.L.
VIA GALILEO GALILEI 4
40050 MONTEVEGLIO, IT**

72 Inventor/es:
**VIGNALI, Graziano; GUIZZARDI, Fabrizio;
CANTO, Elisa; BERNARDI, Iuri y
GIORGI, Michele**

74 Agente: **Ruo null, Alessandro**

ES 2 368 108 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 para impresión digital sobre materiales cerámicos, un procedimiento para impresión digital sobre materiales cerámicos usando dichas tintas y materiales cerámicos obtenidos mediante dicho procedimiento de impresión

5

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un conjunto de tinta que contiene metales cromofóricos para impresión digital sobre materiales cerámicos con sílice añadida y dióxido de titanio, un procedimiento para decorar materiales cerámicos mediante impresión digital usando dicho conjunto de tinta y artículos cerámicos decorados obtenibles mediante dicho procedimiento.

10

Técnica anterior

[0002] Para decorar materiales cerámicos, durante algún tiempo se ha conocido el uso de soluciones colorantes líquidas, acuosas o basadas en disolventes orgánicos inmiscibles en agua, que contienen iones cromóforos que, cuando se aplican a la superficie de los materiales cerámicos antes de la cocción, desarrollan el color requerido después de la cocción. Por ejemplo, el documento EP 704411 describe cómo obtener, después de la cocción, materiales cerámicos con un color negro usando soluciones acuosas que contienen rutenio; el documento EP 927710 describe cómo obtener materiales cerámicos de color rosa aplicando soluciones que contienen iones de Au sobre la superficie del material cerámico. Particularmente importante para ampliar la gama de colores disponibles para el experto en la técnica ha sido el desarrollo de procedimientos decorativos que usan materiales cerámicos tradicionales tratados con aditivos que, tras la interacción con las soluciones colorantes líquidas que contienen iones cromóforos, desarrollan, tras la cocción, dichos colores que, de otro modo, sería difícil obtener. Por ejemplo, la patente europea EP 894081 describe cómo obtener un color amarillo aplicando soluciones colorantes que contienen Sb y Cr a materiales cerámicos que contienen TIO_2 añadido y la solicitud de patente europea EP 1713742 describe cómo obtener un color rojo en mezclas que contienen sílice amorfa añadido usando soluciones colorantes que contienen hierro.

15

20

25

[0003] Procedimientos tradicionales para aplicar soluciones colorantes a los materiales cerámicos comprenden, por ejemplo: Inmersión, rociado, pulverización en disco, serigrafía, impresión de chapa rotatoria o impresión de ranura rotatoria. Recientemente se ha introducido en el campo de la decoración de materiales cerámicos una nueva técnica de aplicación denominada "impresión digital", que permite mayor flexibilidad en la producción de decoraciones por medio del uso de soluciones colorantes líquidas. "Impresión digital" es un término genérico que identifica un sistema de impresión en el que la forma que se va a imprimir se genera mediante procedimientos electrónicos y se imprime directamente sobre el material que se va a imprimir. Actualmente, la técnica de impresión digital más extendida en el campo de la cerámica es la impresión con chorro de tinta.

30

35

[0004] El uso de soluciones colorantes que contienen una suspensión de pigmentos cerámicos sólidos tradicionales como tintas para impresión con chorro de tinta sobre materiales cerámicos se describe en "Méthodes de décoration pour l'avenir" de W. Roberts, publicado en la revista "L'industrie ceramique" N° 827, 5/88 (páginas 307-311). Las ventajas del uso de soluciones colorantes líquidas sin sólidos en suspensión se ilustran en la patente de EE.UU. 5.273.575. Más recientemente, la patente europea EP 1272574 describió un conjunto de tinta para impresión con chorro de tinta sobre materiales cerámicos de vidrio basado en el sistema de colores CMAN (cian-magenta-amarillo-negro). El conjunto para impresión en tres colores comprende tres tintas, una primera tinta que contiene un complejo de cobalto soluble para obtener un color cian, una segunda tinta que contiene un complejo de oro soluble para obtener un color magenta y una tercera tinta que contiene al menos un complejo de metal de transición soluble (preferentemente complejos solubles de Sb y Cr, posiblemente en presencia de complejos de Ti, Mo y/o Ce, aplicados a materiales cerámicos que contienen dióxido de titanio; véase el ejemplo 4) para obtener un color amarillo. El conjunto para impresión en cuatro colores comprende una tinta adicional que contiene un complejo de rutenio soluble para obtener un color negro. Las tintas que forman el conjunto descritas en la citada patente contienen iones cromóforos particularmente caros, tales como Au y Ru, que reducen el interés comercial en el conjunto descrito. Además, las tintas descritas tienen limitadas propiedades de difusión y sólo son adecuadas para aplicar sobre superficies vidriadas. Por tanto, son inadecuadas para decorar materiales que sufren la retirada de parte de la capa de superficie decorada, por ejemplo baldosas de gres cerámico liso.

40

45

50

55

Problema de la técnica

[0005] Por tanto, existe el problema técnico de suministrar un nuevo conjunto de tinta para decorar, mediante impresión digital, materiales sometidos a un tratamiento térmico posterior, específicamente para decorar materiales cerámicos, como alternativa a los conjuntos de tinta de la técnica conocida, en el que dicho conjunto de tinta comprende composiciones colorantes líquidas sin metales preciosos tales como Au y Ru. Preferentemente, el nuevo conjunto de tinta deberá poseer características de difusión, de modo que le conviertan en adecuadas para decorar materiales cerámicos vidriados y materiales cerámicos no vidriados cuya superficie decorada se elimina parcialmente tras la cocción.

60

65

Sumario de la invención

[0006] Por tanto, la presente invención, en un primer aspecto de la misma, proporciona un conjunto de tinta para impresión digital, que comprende:

- 5
- una composición colorante líquida (A) que comprende un disolvente y al menos un compuesto de cobalto;
 - una composición colorante líquida (B) que comprende un disolvente y al menos un compuesto de hierro;
 - una composición colorante líquida (C) que comprende un disolvente y al menos un compuesto de un metal escogido de cromo, níquel y mezclas de los mismos; y
 - 10 - Al menos una entre una composición colorante líquida (D) y una composición colorante líquida (E), en la que dicha composición colorante líquida (D) comprende un disolvente, al menos un compuesto de cobalto y al menos un compuesto de hierro, y dicha composición colorante líquida (E) comprende un disolvente y al menos un compuesto de circonio,

15 en la que dichos compuestos metálicos se descomponen calentando a temperaturas entre 500 y 1300 °C, preferentemente entre 940 y 1250 °C, formando los compuestos metálicos de las composiciones (A) a (D) los respectivos óxidos coloreados o compuestos coloreados derivados de la interacción entre el metal y el material cerámico sobre el que dicho conjunto de tinta se aplica, y formando los compuestos de circonio de la composición (E) óxidos blancos o compuestos blancos derivados de la interacción entre circonio y el material cerámico sobre el que dicho conjunto de tinta se aplica.

20

[0007] Sorprendentemente, los inventores han descubierto que para producir una gama suficientemente amplia de colores de interés para colorear materiales cerámicos se puede usar un sistema de color diferente del sistema CMAN (cian-magenta-amarillo-negro). Dicho sistema de color comprende el conjunto mencionado de al menos cuatro tintas que, cuando se aplican en porcentajes variables al soporte que se va a decorar mediante impresión digital, da lugar a una gama de colores útil para proporcionar un efecto de piedra natural sobre materiales cerámicos.

25

[0008] La expresión "composición colorante líquida" significa una composición colorante que comprende un soluto, es decir un compuesto metálico cromofórico, disuelto completamente en al menos un disolvente. Por tanto, las composiciones colorantes líquidas que forman el conjunto de tinta de la presente invención no contienen sólidos suspendidos. Más específicamente, la expresión "composiciones colorantes a base de disolvente", como se usa en el presente texto, indica composiciones colorantes líquidas que contienen al menos uno de los disolventes orgánicos inmiscibles en agua que se proporcionan más adelante; la expresión "composiciones colorantes acuosas" indica composiciones colorantes líquidas en las que el disolvente se selecciona entre agua, al menos un disolvente orgánico completamente miscible en agua y mezclas de los mismos.

30

35

[0009] Disolventes útiles para la preparación de las composiciones colorantes líquidas que constituyen el conjunto de tinta de la presente invención se escogen preferentemente de:

- 40
- agua;
 - hidrocarburos alifáticos, entre los que los preferidos son hidrocarburos alifáticos saturados cíclicos o acíclicos, tales como pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano y varias fracciones de destilados de petróleo (p. ej., éter de petróleo, nafta etc.);
 - hidrocarburos aromáticos, entre los que se prefieren benceno, tolueno, xilenos, terpenos y destilados de petróleo aromáticos;
 - 45 - éteres, entre los que se prefieren éter dietílico, tetrahidrofurano, éter dibutílico, dialcoxietanos (p. ej., dimetoxietano), alcoxi etanoles (p. ej., 2-metoxi-etanol) y éter dietilenglicoldibutílico;
 - ésteres, entre los que se prefieren acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo y lactato de etilo;
 - cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ciclohexanona;
 - 50 - Alcoholes y glicoles, entre los que se prefieren metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, terc-butanol, hexanol, heptanol, octanol, glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y éteres de glicol (p. ej. dietilenglicolmonoetiléter);
 - ácidos y derivados de los mismos, entre los cuales, por ejemplo, ácido acético y acetonitrilo;
 - hidrocarburos halogenados;
 - 55 - Disolventes apróticos bipolares, entre los cuales, por ejemplo, N-metilpirrolidona (NMP), N, N-dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF).

[0010] Las composiciones colorantes líquidas de la presente invención que contienen una mezcla de al menos dos disolventes se caracterizan porque dichos disolventes son completamente miscibles. De acuerdo con esto, las composiciones colorantes a base de disolventes pueden producirse con uno o más disolventes escogidos entre hidrocarburos (tanto alifáticos como aromáticos), hidrocarburos halogenados o éteres, o compuestos con peso molecular alto de las otras clases citadas anteriormente; las composiciones colorantes acuosas se pueden producir con uno o más disolventes escogidos entre agua, alcoholes y glicoles, ácidos y derivados de los mismos, disolventes apróticos bipolares y ésteres y cetonas menores; es fácil para el experto en la técnica identificar compuestos orgánicos que pueden considerarse miscibles o inmiscibles en agua y, por tanto, escoger los útiles para preparar composiciones colorantes acuosas de múltiples disolventes o a base de disolventes.

60

65

[0011] Las composiciones colorantes acuosas son particularmente preferidas por razones de mayor compatibilidad con el medio ambiente y menor peligro para la salud humana que las soluciones a base de disolventes y porque los conjuntos de tinta que comprenden composiciones colorantes acuosas resuelven el problema técnico adicional de la difusión al interior del material cerámico sobre el que se aplican mediante impresión con chorro de tinta. Las propiedades de difusión de las composiciones colorantes acuosas permiten, en primer lugar, la decoración de materiales no vidriados que tienen que someterse a procesamiento tras la etapa de cocción, tal como gres de porcelana liso o pulido, y, en segundo lugar, superar el problema de la aparición de punteado sobre la superficie decorada. Un disolvente particularmente preferido para las composiciones colorantes acuosas está representado por una mezcla de 2-35, preferentemente 2-25, partes en peso (p.c.) de dietilenglicolmonoetiléter, 20-98, preferentemente 75-98 partes p.c. de agua y, opcionalmente, 0-45, preferentemente 0-10 partes p.c. de glicerol o propilenglicol.

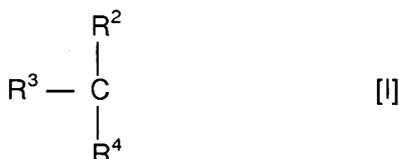
[0012] Los compuestos metálicos útiles para la preparación de las composiciones colorantes (A)-(E) pueden ser compuestos inorgánicos u orgánicos.

[0013] Los compuestos inorgánicos útiles se pueden escoger entre carbonatos, sulfatos, nitratos y cloruros de los metales citados anteriormente.

Descripción detallada de la invención

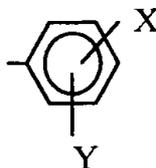
[0014] Preferentemente, en la preparación de las composiciones colorantes de la invención se emplean compuestos orgánicos de dichos metales. Los compuestos orgánicos preferidos son las sales y/o complejos de los metales citados anteriormente con un ion seleccionado entre el ion ascorbato, el ion acetilacetato, el ion levulinato o un ion carboxilato de fórmula $R^1-COO^{(-)}$, en la que R^1 se selecciona entre

- (i) H;
- (ii) -COOH;
- (iii) un radical de fórmula [I]:



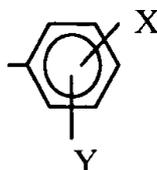
en la que R^2 , R^3 y R^4 son iguales o diferentes entre sí y se escogen, de forma independiente, de

- iiia) -H;
- iiib) $-NR^5R^6$, en la que R^5 y R^6 , siendo iguales o diferentes entre sí, se escogen de forma independiente entre H, un grupo alquilo C1-C6 lineal o ramificado posiblemente sustituido con un grupo -OH, un grupo $-(CH_2)_n-COOH$ en el que n es un número entero que varía de 0 a 3, el grupo $-(CH_2)_m-N(H)_{2-k}-(CHR^7-COOH)_k$ en el que m es un número entero que varía de 1 a 6, k es 1 o 2 y R^7 se selecciona entre -H, $-CH_3$ y



en la que X e Y se seleccionan de forma independiente entre -H, $-CH_3$, -OH y $-COOH$;

- (iiic) un radical aromático de fórmula



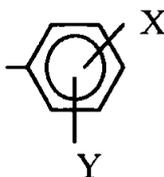
en la que X e Y son iguales o diferentes y se seleccionan de forma independiente entre H, -CH₃, -OH y -COOH;

- 5 (iv) un radical alifático C1-C18 saturado o insaturado lineal o ramificado posiblemente sustituido con al menos un radical escogido de -OH, -SH, -(CH₂)_n-COOR⁸, -NH₂, en el que n tiene el mismo significado que se ha proporcionado anteriormente y R⁸ es H o un grupo alquilo C1-C4 lineal o ramificado;
 (v) un radical cicloalifático C4-C6, proporcionado posiblemente con al menos un sustituyente escogido de:

10 (va) -OH, -SH, -(CH₂)_n-COOR⁸, -NR⁹R¹⁰, en la que n y R⁸ tiene el mismo significado que se ha descrito anteriormente y R⁹ y R¹⁰, siendo iguales o diferentes entre sí, se escogen de forma independiente entre H, un alquilo C1-C4 lineal o ramificado o un grupo -(CH₂)_n-COOH en el que n tiene el mismo significado que se ha descrito anteriormente; y/o

15 (vb) un grupo -NR¹¹-, -O-, -CONH-, en el que R¹¹ se escoge entre H y un grupo -(CH₂)_n-COOR⁸, en el que n y R⁸ tienen el mismo significado que se ha descrito anteriormente, estando dicho grupo insertado en el ciclo alifático;

(vi) un radical aromático de fórmula



20 en la que X e Y son iguales o diferentes y se seleccionan de forma independiente entre H, -CH₃, -OH y -COOH.

25 **[0015]** Ejemplos de iones carboxilato útiles de fórmula R¹-COO(-) para la invención son los derivados de los siguientes ácidos carboxílicos: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido láscivo, ácido glicólico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido glucónico, ácido aminoadípico, ácido aminobutírico, ácido aminocaprílico, ácido 2-amino-4-hidroxi-butírico, ácido amino-isobutírico, ácido tioglicólico, ácido salicílico, glicina, ácido nitrilo-triacético, ácido láurico, ácido esteárico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido decanoico, ácido 2-etil-2,5-dimetilhexanoico (ácido neodecanoico), ácido benzoico, ácido ftálico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido 1,3-propilendiaminotetraacético, ácido etilendiamina-N,N'-bis(2-hidroxi-fenilacético) (EDDHA), ácido etilendiamina-N,N'-bis(2-hidroxi-4-metilfenilacético) (EDDHMA), ácido dietilendiaminopentaacético (DTPA) y ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA).

35 **[0016]** Las composiciones colorantes líquidas de la invención se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos para los expertos en la técnica, por ejemplo solubilizando las sales y/o complejos metálicos disponibles comercialmente en un disolvente adecuado; o mediante reacción, en un disolvente adecuado, de una fuente del metal cromofórico (por ejemplo una sal o compuesto inorgánico) con ácido ascórbico, un ácido carboxílico correspondiente a los iones de fórmula [I] o acetilacetona, ajustando posiblemente el pH de la solución obtenida con bases inorgánicas, por ejemplo hidróxido sódico, hidróxido potásico o amoniaco, o bases orgánicas, por ejemplo aminas.

40 **[0017]** En la descripción siguiente de las composiciones líquidas preferidas de acuerdo con la invención, la concentración de las sales o complejos metálicos se expresa en forma de un porcentaje en peso (% p) del metal respecto al peso total de la composición colorante, a excepción de cuando se indique lo contrario.

45 **[0018]** Las composiciones colorantes a base de disolvente (A) comprenden, preferentemente, al menos un complejo de cobalto (II) escogido entre bis(2-etilhexanoato) de cobalto, octoato de cobalto, 2-etil-2,5-dimetilhexanoato de cobalto, laurato de cobalto y estearato de cobalto. Composiciones (A) particularmente preferidas son las composiciones colorantes acuosas (A) que comprenden al menos un complejo y/o una sal de cobalto escogida entre acetato de cobalto, citrato de cobalto, glicolato de cobalto, EDTA de cobalto y mezclas de los mismos. La concentración de cobalto en las composiciones colorantes líquidas (A), bien acuosas o a base de disolvente, comprende, preferentemente, entre 0,3 y 12,0 % en peso, preferentemente entre 1,0 y 10,0 % en peso. Las composiciones colorantes líquidas a base de disolvente (A) comprenden, preferentemente, 3,0-12,0 % en peso, preferentemente 4,0-10,0 % en peso, de cobalto, mientras que las composiciones colorantes acuosas (A) comprenden 0,3-7,0%, preferentemente 0,5-5,0 % en peso, de cobalto. Opcionalmente, las composiciones colorantes líquidas (A) pueden comprender sales y/o complejos adicionales de metales cromofóricos escogidos entre Bi, Ce, Cr, Cu, Mn, Ni, Pr, Sn, Ti, V, Zn, Zr. Al o mezclas de los mismos, para modificar el rendimiento del color de dichas composiciones. Calentando hasta tempe-

raturas entre 500 y 1300 °C, las composiciones (A) se descomponen para producir un color azul sobre el material cerámico al que se aplican mediante el procedimiento descrito más adelante.

5 **[0019]** Las composiciones colorantes a base de disolvente (B) comprenden, preferentemente, al menos un complejo y/o hierro (II) y/o sal de hierro (III) escogido entre 2-etilhexanoato de hierro, 2-etil-2,5-dimetilhexanoato de hierro, octoato de hierro, laurato de hierro y estearato de hierro. Las composiciones colorantes (B) comprenden, preferentemente, citrato de hierro, citrato de hierro amónico, EDTA de hierro o mezclas de los mismos. La concentración de hierro en las composiciones colorantes (B), bien acuosas o a base de disolvente, comprende, preferentemente, entre 0,5 % y 10,0 %, más preferentemente entre 1,0 % y 8,0 % en peso. Opcionalmente, dichas composiciones colorantes líquidas (B) pueden comprender sales y/o complejos adicionales de metales cromofóricos escogidos entre Co, Ni, Cr, Mn, Ti, Zn, Zr, Sb, V, Pd o mezclas de los mismos, preferentemente Ni o V, para modificar el rendimiento del color de dichas composiciones. De acuerdo con una realización preferida, la composición colorante líquida (B) puede además contener 0,5-6,0 % en peso, preferentemente 1,0-4,5 % en peso, de circonio. Dichas composiciones colorantes acuosas preferidas (B) comprenden, preferentemente, glicolato de circonio (IV) y las composiciones colorantes a base de disolvente preferidas (B) comprenden, preferentemente, 2-etilhexanoato de circonio (IV) u oxi(2-etilhexanoato) de circonio (IV). Las composiciones colorantes líquidas (B), cuando se aplican a materiales cerámicos tratados con aditivos mediante el procedimiento que se describe a continuación y se calientan hasta temperaturas entre 500 y 1300 °C desarrollan un color rojizo-marrón.

20 **[0020]** Las composiciones colorantes a base de disolvente (C) comprenden, preferentemente, al menos un compuesto orgánico de cromo (III) o cromo (VI), preferentemente un compuesto de cromo (III), escogido entre 2-etilhexanoato de cromo, octoato de cromo, hexanoato de cromo, laurato de cromo, estearato de cromo, acetilacetato de cromo, 2-etil-2,5-dimetilhexanoato de cromo y/o al menos un compuesto orgánico de níquel (II) escogido entre 2-etilhexanoato de níquel, hexanoato de níquel, 2-etil-2,5-dimetilhexanoato de níquel, laurato de níquel y estearato de níquel. Las composiciones colorantes acuosas (C) comprenden, preferentemente, al menos un compuesto orgánico de cromo escogido entre citrato de cromo, citrato de cromo amónico, acetato de cromo, glicolato de cromo, glicolato amónico de cromo y mezclas de los mismos, y/o al menos un compuesto orgánico de níquel escogido entre acetato de níquel, citrato de níquel, citrato amónico de níquel, glicolato de níquel, glicolato amónico de níquel, EDTA de níquel y mezclas de los mismos.

30 **[0021]** De acuerdo con una primera variante de la invención, las composiciones colorantes líquidas (C) pueden modificarse para producir composiciones (C1) que comprenden, además de dichos compuestos de cromo y/o níquel, al menos un compuesto de in metal escogido entre antimonio, tungsteno y mezclas de los mismos. Compuestos útiles para producir composiciones (C1) se escogen, preferentemente, entre sales y/o complejos de antimonio (III) o tungsteno (VI) con iones ascorbato, iones acetilacetato y carboxilatos de fórmula [I] descritos con anterioridad. Preferentemente, las composiciones colorantes acuosas (C1) comprenden tartrato de antimonio o tartrato de antimonio sódico o, al menos, un compuesto de tungsteno escogido entre citrato de tungsteno sódico, citrato de tungsteno potásico, citrato de tungsteno amónico y mezclas de los mismos.

40 **[0022]** De acuerdo con una variante preferida de la invención, las composiciones colorantes líquidas (C1) pueden modificarse adicionalmente para producir composiciones (C2) que comprenden, además de dichos compuestos de cromo y/o níquel, compuestos combinados con al menos un compuesto de antimonio y/o tungsteno, al menos un compuesto de titanio (IV). Compuestos útiles para producir composiciones (C2) se escogen, preferentemente, entre sales y/o complejos de titanio con iones ascorbato, iones acetilacetato y carboxilatos de fórmula [I] descritos con anterioridad. Las composiciones colorantes a base de disolvente (C2) contienen, preferentemente, isopropóxido de titanio o 2-etilhexanoato de titanio, mientras que las composiciones colorantes acuosas (C2) comprenden, preferentemente, dihidroxibis[lactato(2-)-O1 diamónico, O2]titanato(2-)[CAS: 65104-06-5].

50 **[0023]** Preferentemente, las composiciones colorantes líquidas (C) contienen 0,5-7,0 % en peso, más preferentemente 0,7-5,0 % en peso, de cromo, y/o 0,5-7,0 % en peso de níquel. Preferentemente, las composiciones colorantes líquidas (C1) contienen 1,0-10,0 % en peso, preferentemente 2,0-7,5 % en peso, de antimonio, y/o 1,0-10,0 % en peso de tungsteno. Preferentemente, las composiciones colorantes líquidas (C2) contienen 0,5-7,0 % en peso, preferentemente 1,5-5,0 % en peso, de titanio.

55 **[0024]** Además de los metales cromofóricos citados anteriormente, las composiciones (C) en sus diversas realizaciones pueden comprender, opcionalmente, metales cromofóricos adicionales a concentraciones bajas, es decir < 0,5 % en peso, tal como Ce, Fe, Mo, Ni, Sn, V, Zn, Zr y mezclas de los mismos, para modificar el color de impresión de las composiciones. Las composiciones colorantes líquidas (C), cuando se aplican a materiales cerámicos tratados con aditivos en el procedimiento que se describe a continuación desarrollan, mediante calentamiento hasta una temperatura entre 500 y 1300 °C, desarrollan un color de amarillo claro a amarillo ocre.

[0025] El conjunto de tinta de la presente invención también comprende al menos otra composición colorante líquida escogida entre las composiciones (D) y (E).

65 **[0026]** Las composiciones (D) contienen al menos un compuesto de cobalto (II) y al menos un compuesto de hierro (II) y/o hierro (III). Los compuestos preferidos en la preparación de las composiciones colorantes líquidas (D) son los

mismos compuestos de cobalto descritos anteriormente para preparar la composición (A) y los mismos compuestos orgánicos de hierro descritos anteriormente para preparar la composición colorante (B). Preferentemente, las composiciones colorantes líquidas (D) contienen 0,5-7,0 % en peso de cobalto y 0,5-10,0 % en peso, más preferentemente 1,5-7,0 % en peso de hierro. Además de cobalto y hierro, las composiciones colorantes líquidas (D) pueden

5 contener, opcionalmente, metales cromofóricos adicionales tales como escogidos Bi, Cr, Ce, Cu, Mn, Ni, Pr, Sn, Ti, V, Zn, Zr y mezclas de los mismos, preferentemente cromo, para modificar la impresión del color de dichas composiciones colorantes. Las composiciones colorantes (D) desarrollan un color marrón-grisáceo tras calentar hasta una temperatura entre 500 y 1300 °C.

10 **[0027]** Las composiciones (E) contienen al menos una sal y/o complejo de circonio (IV) orgánico. Las composiciones colorantes a base de disolvente (E) contienen, preferentemente, 2-etilhexanoato de circonio. Las composiciones colorantes acuosas (E) contienen, preferentemente, una sal y/o complejo de circonio con iones glicolato. Las composiciones colorantes (E), bien acuosas o a base de disolvente, tienen, preferentemente, una concentración de circonio comprendida entre 3,0 y 15,0 %, más preferentemente entre 6,0 y 12,0 % en peso. Cuando se aplican por

15 medio de impresión digital materiales cerámicos tratados a través del procedimiento que se describe a continuación, mediante calentamiento a una temperatura entre 500 y 1300 °C, las composiciones colorantes líquidas (E) desarrollan un color blanco o decoloran materiales cerámicos coloreados.

20 **[0028]** Un conjunto de tinta que comprende las composiciones colorantes (A)-(B)-(C)-(D) es particularmente adecuado para impresión digital con cuatro colores sobre materiales cerámicos naturales, es decir sobre materiales cerámicos obtenidos mezclando materiales cerámicos en bruto, tal como caolín, arcilla y feldespatos, sin añadir pigmentos colorantes. Un conjunto de tinta que comprende las composiciones colorantes (A)-(B)-(C)-(E) es particularmente útil en la impresión digital con cuatro colores sobre materiales cerámicos coloreados, es decir obtenidos de mezclas cerámicas de materiales naturales en bruto a los que se ha añadido al menos un pigmento colorante. Por último, en

25 una tercera variante de la invención, el conjunto de tinta comprende las composiciones colorantes (A)-(B)-(C)-(D)-(E) para impresión digital de cinco colores sobre cualquier tipo de material cerámico.

[0029] Las composiciones colorantes acuosas incluidas en un conjunto de tintas de acuerdo con la invención tienen, preferentemente, al menos una de las características siguientes:

- 30
- pH \geq 5,0, más preferentemente entre 5,0 y 10,0; y/o
 - tensión superficial $<$ 70,0 mN/m, más preferentemente $<$ 50,0 mN/m, incluso más preferentemente entre 30,0 y 45,0 mN/m; y/o
 - 35 - Viscosidad a 32 °C entre 2,0 y 15,0 mPas, más preferentemente entre 3,5 y 8,0 mPas, en particular entre 4,0 y 4,9 mPas; y/o
 - conductividad entre 150 y 16000 μ S/cm.

[0030] Las composiciones colorantes a base de disolvente incluidas en un conjunto de tintas de acuerdo con la invención tienen, preferentemente, al menos una de las características siguientes:

- 40
- tensión superficial $<$ 50,0 mN/m, más preferentemente entre 20,0 mN/m y 40,0 mN/m; y/o
 - viscosidad a 32 °C entre 3,0 y 40,0 mPas, más preferentemente entre 4,0 y 20,0 mPas; y/o
 - conductividad \leq 3,0 μ S/cm, más preferentemente igual a 0.

45 **[0031]** Aparte de los componentes indicados anteriormente, las composiciones colorantes líquidas incluidas en el conjunto de tinta de la presente invención pueden también comprender cantidades adecuadas de sustancias coadyuvantes adicionales que modifican o estabilizan algunas características físicas, tales como la fuerza iónica, la viscosidad, la tensión superficial, la visibilidad de aplicación etc., con el fin de optimizar la aplicabilidad del conjunto de tinta de acuerdo con la presente invención. Preferentemente, las composiciones colorantes líquidas contienen $<$ 1,0 % en peso de marcadores, es decir sustancias que permiten que se haga visible la forma impresa.

50

[0032] El conjunto de tintas acuosas particularmente preferido comprende:

- 55
- una composición colorante acuosa (A) que contiene 0,5-7,0 % en peso, preferentemente 1,0-4,5 % en peso de cobalto, que comprende al menos una sal y/o complejo de cobalto escogido de citrato de cobalto, EDTA de cobalto y mezclas de los mismos, y una mezcla de agua y dietilenglicolmonoetiléter como disolvente;
 - una composición colorante acuosa (B) que contiene 1,0-8,0 % en peso de hierro y, opcionalmente, 0,5-3,0 % en peso de circonio, que comprende citrato amónico de hierro y, opcionalmente, glicolato de circonio y una mezcla de agua y propilenglicol como disolvente;
 - 60 - una composición colorante acuosa (C2) que contiene 0,5-3,0 % en peso, preferentemente 0,7-2,0 % en peso de cromo, 2,0-7,5 % en peso de antimonio y, opcionalmente, 1,5-5,0 % en peso de titanio, que comprende citrato de cromo, tartrato de antimonio y dihidroxibis[lactato(2-)-01,02]titanato(2-) y una mezcla de agua y dietilenglicolmonoetiléter como disolvente; y
 - Una composición colorante acuosa (D) que contiene 0,5-7,0 % en peso, preferentemente 0,5-2,0 en peso, de cobalto, 1,0-8,0 en peso, preferentemente 1,0-3,0 en peso, de hierro y opcionalmente 1,0-3,0 en peso de cromo, que comprende al menos un complejo y/o sal de cobalto escogida de citrato de cobalto, EDTA de cobalto y mez-
- 65

clas de los mismos, al menos un compuesto de hierro escogido de citrato amónico de hierro, EDTA de hierro y mezclas de los mismos, y, opcionalmente, al menos un complejo de cromo escogido de acetato de cromo, citrato de cromo, citrato amónico de cromo y mezclas de los mismos, y una mezcla de agua, propilenglicol y dietilenglicolmonoetiléter como disolvente.

5
10
15
[0033] Otro conjunto de tinta particularmente preferido se obtiene modificando el conjunto (A)-(D) anterior, sustituyendo la composición (D) con una composición colorante acuosa (E) que contiene 6,5-9,5 % en peso de circonio, que comprende al menos una sal y/o complejo de glicolato de circonio y una mezcla de agua y propilenglicol como disolvente. El uso de dichos conjuntos de tinta acuosos preferidos en el procedimiento de la decoración de material cerámico mediante impresión digital descrita más adelante, permite, después de la cocción del material decorado, obtener una gama de colores lo suficientemente amplia de forma que se pueden reproducir piedra y materiales naturales. En particular, se ha demostrado que dichos conjuntos de tinta son útiles para impresión digital sobre materiales cerámicos que, tras la cocción, se someten a una maquinaria que elimina una parte de la superficie decorada (por ejemplo, alisado, bruñido, pulido en satinado etc.) en la que las composiciones colorantes se difunden en el material interior para colorarlo de este modo hasta cierta profundidad.

[0034] El conjunto de tintas a base de disolvente particularmente preferido comprende:

- 20 - una composición colorante a base de disolvente (A) que contiene 4,0-10,0 % en peso, preferentemente 3,0-8,0 % en peso de cobalto, que comprende 2-etilhexanoato de cobalto y destilados de petróleo hidrotratados como disolvente;
- una composición colorante a base de disolvente (B) que contiene 2,0-5,0 % en peso de hierro y, opcionalmente, 2,0-4,0 % en peso de circonio, que comprende 2-etilhexanoato de hierro y, opcionalmente, 2-etilhexanoato de circonio y destilados de petróleo hidrotratados como disolvente;
- 25 - una composición colorante a base de disolvente (C) que contiene 1,0-3,0 % en peso de cromo, que comprende 2-etilhexanoato de cromo y una mezcla de destilados de petróleo hidrotratados y dietilenglicoldibutiléter como disolvente; y
- una composición colorante a base de disolvente (D) que contiene 1,0-3,0 % en peso de cobalto y 2,0-5,0 % en peso de hierro, que comprende 2-etilhexanoato de cobalto y 2-etilhexanoato de hierro y destilados de petróleo hidrotratados como disolvente.

[0035] Los destilados de petróleo hidrotratados (nafta) usados como disolvente en dicho conjunto de tinta a base de disolvente tiene, preferentemente, un punto de inflamación que varía de 90 a 150 °C.

35 [0036] En un segundo aspecto de la misma, la presente invención se refiere a un procedimiento nuevo para producir artículos de cerámica decorados, que comprende las siguientes etapas de operación:

- (I) proporcionar un material cerámico sin cocer o parcialmente cocido que comprende dióxido de titanio y sílice amorfa;
- 40 (II) aplicar mediante impresión digital sobre el material cerámico derivado de la etapa previa un conjunto de tinta como se ha descrito anteriormente;
- (III) cocer el material cerámico derivado de las etapas precedentes hasta una temperatura entre 940 y 1300 °C.

45 [0037] El procedimiento de la invención permite producir artículos cerámicos decorados vidriados o, preferentemente, no vidriados.

[0038] La sílice amorfa útil para implementar el procedimiento de la invención tiene, preferentemente, las características siguientes:

- 50 - se selecciona de sílice precipitado, gel de sílice y mezclas de los mismos; y
- tiene un área de superficie activa $S \geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$, en la que dicha área de superficie activa se define mediante la fórmula $S = A \times Gr$, en la que Gr es la fracción de tamaño de partícula comprendido entre 5 y 60 micrómetros, para sílice precipitada, y entre 1 y 60 micrómetros para gel de sílice y A es el área de superficie de la sílice en m^2/g medida mediante el procedimiento B.E.T. La distribución del tamaño de partícula de las sílices a las que se hace referencia es la obtenida mediante un analizador del tamaño de partícula con detector de difracción láser, como se indica en la norma ISO 13320-1 (1999) proporcionado con un muestreador en húmedo. Normalmente, las muestras de sílice se tratan antes del análisis (por ejemplo mediante agitación, tratamiento con ultrasonidos o adición de tensioactivos) para obtener una dispersión estable de las partículas en el disolvente usado para el ensayo (en general, agua). Estos tratamientos rompen las estructuras terciarias lábiles (agregados) y el tamaño de partícula medido corresponde al de las partículas secundarias estables (aglomerados). Otras características de las sílices se describen con detalle en la solicitud de patente WO 2005/063650. El dióxido de titanio útil para implementar la presente invención puede, sin distinciones, estar en forma de rutilo o anatasa y deberá tener una distribución del tamaño de partícula compatible con la distribución del tamaño de partícula de los materiales brutos constituyentes del material cerámico, como saben los expertos en la técnica.

[0039] La etapa (I) se puede implementar mediante varios procedimientos.

[0040] En una primera variante del procedimiento de la invención, con el fin de producir artículos cerámicos no vidriados, sílice y dióxido de titanio se mezclan con los otros componentes de la mezcla cerámica. En esta variante, el material cerámico se produce mediante moldeo, preferentemente prensando, una mezcla cerámica, es decir una mezcla cerámica que consiste en arcillas, caolines, feldspatos etc., que comprende:

- 0,2-15,0 % en peso, preferentemente 0,5-7,0 % en peso, de dióxido de titanio y
- 0,3-15,0 % en peso, preferentemente 0,5-10,0 % en peso, más preferentemente 1,0-7,0 % en peso de sílice amorfa.

[0041] Los porcentajes hacen referencia a los compuestos indicados y se calculan respecto al peso de la mezcla cerámica seca. Si el dióxido de titanio y la sílice amorfa se añaden en masa a la mezcla cerámica, es decir se añaden a toda la mezcla que constituye el material cerámico, el porcentaje en peso se refiere al peso de la sílice amorfa y el dióxido de titanio respecto al peso de todo el material cerámico. Como alternativa, la sílice amorfa y el dióxido de titanio se pueden añadir únicamente a una porción de toda la masa de la mezcla cerámica (técnica de doble carga); en este caso, el porcentaje de aditivos se refiere al peso de la porción de la mezcla cerámica seca a la que se añaden dichos aditivos. Materiales brutos cerámicos tradicionales ya contienen en su estado natural un cierto porcentaje de TiO_2 , siendo generalmente menos de 0,5 % en peso; los porcentajes de dióxido de titanio indicados anteriormente se refieren a la cantidad de dióxido de titanio añadido deliberadamente a la mezcla cerámica, es decir, la cantidad de dióxido de titanio en exceso de TiO_2 presente de forma natural en los materiales cerámicos brutos usados.

[0042] El dióxido de titanio y la sílice amorfa se pueden añadir a la mezcla cerámica, bien simultáneamente (individualmente y/o en una mezcla) o secuencialmente en cualquier orden, mediante varios procedimientos alternativos.

- los aditivos se pueden mezclar con los materiales brutos cerámicos que constituyen la mezcla seca antes de todo el ciclo de producción, es decir antes de la molturación. Si se implementa esta variante del procedimiento, preferentemente, la sílice precipitada y/o el gel de sílice pueden tener un tamaño de partícula inicial superior a 60 micrómetros y un área de superficie activa inferior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$; o
- la sílice amorfa y el dióxido de titanio se puede dispersar previamente en agua y añadir a la lámina de materiales brutos cerámicos a la salida del molino. De acuerdo con esta variante del procedimiento, las sílices tienen, preferentemente, un tamaño de partícula inicial comprendido entre 5 y 60 micrómetros para la sílice precipitada y entre 1 y 60 micrómetros para el gel de sílice.

[0043] Esta primera variante del procedimiento de la invención es particularmente ventajosa para la producción de artículos cerámicos no vidriados que, después de cocer, se van a someter a tratamiento de la superficie decorada, tal como un gres de porcelana lisa no vidriado.

[0044] Una segunda variante del procedimiento para obtener artículos cerámicos no vidriados proporciona que la etapa (I) se implemente aplicando, preferentemente mediante rociado o aplicando una cortina continua del medio de recubrimiento (p. ej., mediante el sistema de vidriado Vela™, producido por Eurotecnica S.r.l - Divisione Ingegneria Ceramica) una suspensión acuosa que comprende dióxido de titanio y sílice amorfa en toda o parte de la superficie del material cerámico ya formado. De acuerdo de una primera realización, dicha suspensión acuosa comprende:

- (a) 1,0-10,0 % en peso, preferentemente de 3,0 a 7,0 % en peso, de una mezcla sólida de dióxido de titanio y sílice amorfa; y
- (b) 90-99 % en peso, preferentemente 93-97 % en peso de agua.

[0045] Preferentemente, la mezcla de dióxido de titanio y sílice contiene 85-99,8 % en peso, preferentemente 95-99 % en peso, de sílice amorfa y 0,5-15 % en peso, preferentemente 1-5 % en peso, de dióxido de titanio.

[0046] De acuerdo de una segunda y particularmente preferida realización, dicha suspensión acuosa (pasta) comprende:

- (c) 40-80 % en peso de una mezcla sólida que comprende:
 - (c1) 0,1-1,0 % en peso de dióxido de titanio;
 - (c2) 0,5-5,0 en peso de sílice amorfa; y
 - (c3) 99,4-94,0 en peso de mezcla cerámica tradicional
 y
- (d) 20-60 en peso de agua.

[0047] Los porcentajes de los componentes (c1)-(c2)-(c3) se calculan respecto al peso total de la mezcla de sólido (seco) presente en la pasta. Preferentemente, las suspensiones se aplican en una cantidad entre 100 y 300 g/m^2 , más preferentemente $150-250 \text{ g/m}^2$ mediante rociado y en una cantidad entre 300 y 900 g/m^2 , más preferentemente

400-800 g/m² aplicando una cortina continua de la suspensión, por ejemplo mediante el sistema de vidriado Vela™ o mediante el sistema vidriado de campana.

5 **[0048]** Esta variante del procedimiento de la invención es útil en la producción de artículos cerámicos no vidriados que no tienen que someterse, después de cocer, a tratamientos de la superficie sucesivos, por ejemplo gres de porcelana natural (no liso).

10 **[0049]** Para la producción de artículos cerámicos vidriados, la etapa (I) del procedimiento normalmente se lleva a cabo añadiendo sílice y dióxido de titanio al vidrio, que después se aplica sobre la superficie del material cerámico que se va a decorar. La etapa (II) del procedimiento de la invención se implementa, preferentemente, mediante impresión en chorro de tinta.

15 **[0050]** El material cerámico decorado se cuece después durante la etapa (III) a una temperatura entre 940 y 1300 °C. La adición del dióxido de titanio, la sílice precipitada y/o el gel de sílice a una mezcla cerámica impone una ligera modificación del ciclo de cocción del material cerámico, en particular la temperatura máxima de cocción. Dicha temperatura máxima de cocción debe variarse en comparación con la temperatura máxima de cocción estándar usada para el mismo material cerámico sin aditivos (ciclo de cocción estándar), estando la nueva temperatura máxima de cocción dentro de un intervalo de ± 20 °C respecto a dicha temperatura máxima de cocción estándar. Los expertos en la técnica podrán introducir las modificaciones necesarias en el ciclo de cocción estándar para un material cerámico determinado, para hacerlo adecuado para cocer un material cerámico tratado con aditivos.

20

25 **[0051]** Los materiales cerámicos cocidos derivados de la etapa (III) pueden someterse después a tratamientos de la superficie del material adicionales. Este es el caso, por ejemplo, para gres de porcelana no vidriado, que, después de la cocción, se puede erosionar con ruedas de molturación de diamante para eliminar varios espesores de la superficie. Por tanto, se produce un gres de porcelana liso que tiene una superficie pulida similar a un espejo o una superficie satinada. Para la producción de estos artículos cerámicos no vidriados, la etapa (II) del procedimiento de la invención se lleva a cabo, preferentemente, mediante el uso de un conjunto de tinta acuosa.

30 **[0052]** El procedimiento de la invención puede comprender otras etapas opcionales.

35 **[0053]** En la producción de artículos cerámicos no vidriados, a la etapa (I) le puede seguir una etapa (Ia) de pretratamiento del artículo cerámico. El pretratamiento se puede llevar a cabo usando agentes de pretratamiento conocidos, tales como agua o soluciones acuosas de ácidos mono o policarboxílicos. Preferentemente, dichos ácidos mono o policarboxílicos contienen de 1 a 10 átomos de carbono, con, posiblemente, de 1 a 5 sustituyentes hidroxilo, amino o tiol en la cadena alifática, posiblemente salificados completa o parcialmente, con amoniaco, aminas y/o metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos. Normalmente se aplican hasta 300 g/m² de solución de pretratamiento. Preferentemente el pretratamiento se realiza mediante aplicaciones en disco o pulverización. Las soluciones de pretratamiento pueden contener, adicional o exclusivamente, sales de haluro, tales como cloruro sódico. Llevar a cabo la etapa de pretratamiento (Ia) opcional influye sobre la difusión de las composiciones colorantes líquidas del conjunto de tinta de la invención en el material cerámico y, por tanto, se realiza, preferentemente, para la producción de artículos cerámicos no vidriados que, después de cocer, se alisan.

40

45 **[0054]** El material cerámico que deriva de la etapa (II) se puede tratar después (etapa IIa) y/o secar (IIb). En general, el postratamiento (IIa) se lleva a cabo mediante la aplicación de las mismas soluciones que se usan en la etapa (Ia) en una cantidad comprendida entre 100 y 300 g/m², más preferentemente 150-250 g/m².

50 **[0055]** En un tercer aspecto de la misma, la presente invención proporciona nuevos artículos cerámicos decorados mediante impresión digital, tanto vidriados como no vidriados, obtenibles mediante el procedimiento descrito anteriormente. En particular, proporciona artículos cerámicos lisos vidriados en gres de porcelana. Dichos artículos cerámicos nuevos se caracterizan porque las áreas decoradas están enriquecidas con dióxido de titanio y sílice amorfa.

55 **[0056]** Algunos ejemplos no limitantes de realizaciones de la presente invención se proporcionan a continuación en el presente documento. En los ejemplos, los valores de L*a*b* se midieron con un colorímetro del Dr. Lange, modelo Spectrapen (LZM224 – Patrón nº 1009).

EJEMPLO 1

60 **[0057]** Una mezcla cerámica para gres de porcelana WO3 suministrada por Cooperativa Ceramica d'Imola que tiene el porcentaje en peso de la composición de óxido indicada a continuación se trató con aditivo con 0,5 % en peso de TiO₂ y 5,0 % en peso de gel de sílice que tiene un d₅₀= 11 micrómetros y S= 260,6 m²/g (Gr= 91,86 %; A= 283,7 m²/g). El aditivo se añadió mezclando la sílice y el dióxido de titanio con la hoja. La mezcla cerámica se moldeó en piezas de ensayo prensando, después se decoró usando un conjunto de tinta acuosa de acuerdo con la invención por medio de una cabeza de impresión de impresora HP 440 de chorro de tinta (sin márgenes - alta definición; cantidad de composición colorante depositada: 20,0 g/m²). Las piezas de ensayo se cocieron en un horno de cerámica

65

con un ciclo de cocción de 50 minutos (frío-frío) a una temperatura máxima de 1215 °C. Los valores L*a*b* se midieron sobre el artículo de cerámica sin alisar.

[0058] Composición media de la mezcla WO3: SiO₂ 67-68%; Al₂O₃ 16,8-17,4%; Fe₂O₃ 0,3-0,4%; TiO₂ (*) 0,3-0,4%; Na₂O 4,5-5%; K₂O 1,1-1,6%; MgO 0,15-0,2%; CaO 0,5-0,6%; ZrO₂ 4,5-5,2%; L.O.I. (pérdida por cocción) 2,5-3,5 %. (*) TiO₂ contenido en los materiales brutos cerámicos antes del tratamiento con aditivos.

Conjunto de tinta

[0059]

- composición colorante (A) que comprende citrato de cobalto (1,7 % en peso de Co) y citrato de cinc (3,0 % en peso de Zn) y agua como disolvente;
- composición colorante B que comprende EDTA de hierro (7,3 % en peso de hierro) y agua como disolvente;
- composición colorante (C2) que comprende acetato de cromo (III) (1,64 % de Cr), tartrato de antimonio (1,64 % en peso de Sb), dihidroxibis[lactato(2)-01,02]titanato(2-) diamónico (4,2 % en peso de Ti) y agua como disolvente;
- composición colorante (D) que comprende citrato amónico de hierro (7,0 % en peso de Fe), cobalto EDTA (3,8 % en peso de Co) y agua como disolvente.

[0060] Las composiciones colorantes que comprenden dichos compuestos de cobalto, hierro y cinc se obtuvieron haciendo reaccionar una sal de cobalto, hierro o cinc inorgánico con el respectivo ácido carboxílico, es decir ácido cítrico o ácido etilendiaminotetraacético en presencia de agua como disolvente, se neutralizaron con amoníaco y se mezclaron en proporciones adecuadas hasta que se obtuvieron las composiciones colorantes (A)-(B)-(D). La composición colorante acuosa (C2) se obtuvo mediante reacción entre óxido de antimonio y ácido tartárico en un ambiente acuoso, después neutralizando la solución obtenida con hidróxido sódico y añadiendo los compuestos de cromo y titanio indicados en proporciones adecuadas. Los resultados de color de los ensayos se muestran en la Tabla 1 que figura a continuación.

Tabla 1

	L*	a*	b*	Descripción del color
(A)	70,4	-1,5	2,9	Azul
(B)	66,8	9,4	16,7	Marrón rojizo
(C)	78,5	1,2	26,0	Amarillo
(D)	54,1	-1,2	-0,3	Gris

EJEMPLO 2

[0061] Una suspensión acuosa que comprenden 3,41 % en peso de la mezcla sólida, consistiendo dicha mezcla sólida en 98 % en peso de sílice amorfa y 2 % en peso de dióxido de titanio, se roció sobre una mezcla cerámica estándar para gres de porcelana suministrada por Gold Art Ceramica S.p.A. en forma de baldosas de 30 x 30 cm. Las baldosas se decoraron usando un conjunto de tinta acuosa de la composición que se indica a continuación por medio de una impresora de chorro de tinta. Las baldosas se cocieron en un horno de cerámica de acuerdo con el ciclo de cocción estándar usado por Gold Art Ceramica S.p.A. Los valores L*a*b* se midieron sobre el artículo de cerámica sin alisar.

Conjunto de tinta

[0062]

- composición colorante (A) que comprende citrato de cobalto (0,76 % en peso de Co) obtenida mezclando 10 % en peso de una solución de citrato de cobalto que contiene 7,6 % en peso de cobalto en agua con 30,0 % en peso de etildiglicolmonoetiléter, 14,0 en peso de glicerol y 46,0 % en peso de agua. La solución de citrato de cobalto se obtuvo tal como se ha descrito en el ejemplo 1;
- composición colorante (B) que comprende citrato de hierro amónico (1,4 % en peso de Fe) y EDTA de níquel (1,2 % en peso de Ni) obtenida mezclando 10,0 % en peso de una solución de citrato amónico de hierro que contiene 14,0 % en peso de hierro en agua, 15,0% en peso de una solución de EDTA de níquel que contiene 8,0 % de níquel en agua, 37,5 % en peso de propilenglicol y 37,5 % de agua. La solución de citrato amónico de hierro se preparó como se ha indicado en el Ejemplo 1; la solución de níquel de EDTA se preparó haciendo reaccionar una cantidad adecuada de sal de níquel inorgánico con ácido etilendiaminotetraacético en agua;
- composición colorante (C2) que comprende citrato de cromo (0,9 % en peso de Cr), tartrato de antimonio (3,3 % en peso de Sb) y dihidroxibis[lactato(2)-01 ,02]titanato(2-) diamónico (2,0 % en peso de Ti) obtenida mezclando 13,0 % en peso de una solución de citrato de cromo en agua que contiene 6,7 % en peso de cromo, 25,0 % en peso de una solución de tartrato de antimonio sódico en agua que contiene 13,3 % en peso de antimonio, 24,0 % en peso de una solución dihidroxibis[lactato(2)-01,02]titanato(2-) diamónico en agua que contiene 8,2 % en peso

de titanio, 14,0 % en peso de etilenglicolmonoetiléter y 26,0 % en peso de agua. Las soluciones de cromo, antimonio y titanio se prepararon como se ha indicado en el Ejemplo 1.

- Composición colorante (D) que comprende EDTA de cobalto (2,7 % en peso de Co), citrato amónico de hierro (2,4 % en peso de Fe) y citrato de cromo (0,4 % en peso de Cr) obtenida mezclando 36,0 % en peso de una solución de EDTA de cobalto en agua a 7,6 % en peso de cobalto, 17,0 % en peso de una solución de citrato amónico de hierro en agua a 14,0 % de hierro, 6,0 % en peso de una solución de citrato de cromo a 6,7 % en peso de cromo, 15,0 % en peso de propilenglicol, 4,0 % en peso de etildiglicolmonoetiléter y 22,0 % de agua. Las soluciones de hierro, cobalto y cromo se prepararon como en el Ejemplo 1. Los resultados de color del ensayo se indican en la Tabla 2 que figura a continuación.

Tabla 2

	L*	a*	b*	Descripción del color
(A)	72,1	-2,8	1,0	Azul
(B)	70,4	6,0	22,2	Marrón
(C)	83,2	-0,8	25,0	Amarillo
(D)	34,6	0,6	5,7	Negro

EJEMPLO 3

15 **[0063]** Una pasta acuosa que contiene:

- 66,7 % en peso de una mezcla sólida que consiste en 0,25 % en peso de dióxido de titanio, 3,0 % en peso de sílice amorfa y 96,75 % en peso de WO₃, teniendo una mezcla cerámica la composición indicada en el Ejemplo 1; y
- 33,3 % de agua

se aplicó mediante el sistema de vidriado Vela™ sobre una baldosa de 30 x 30 cm ya formada mediante moldeo META SW, una mezcla cerámica suministrada por Meta S.p.A. que tiene la composición que se indica a continuación. Cantidad de pasta aplicada: 800 g/m². La sílice amorfa fue la misma que se usó en el Ejemplo 1.

25 **[0064]** La baldosa recubierta se decoró usando un conjunto de tinta a base de disolvente de acuerdo con la invención por medio de impresión con chorro de tinta Kerajet Multijet P-140 que opera con los parámetros siguientes: resolución 360 dpi, rango 25, velocidad 34 m/min.

30 **[0065]** Las piezas de ensayo se cocieron en un horno de cerámica con un ciclo de cocción de 50 minutos (frío-frío) a una temperatura máxima de 1215 °C. Los valores L*a*b* se midieron sobre el artículo de cerámica sin alisar.

[0066] Composición media de META SW: SiO₂ 67-72%; Al₂O₃ 16-20%; Fe₂O₃ 0,2-0,7%; TiO₂ (*) 0,3-0,6%; Na₂O 4-5%; K₂O 1-2%; MgO 0,2-0,4%; CaO 0,3-0,6%.

35 (*) TiO₂ contenido en los materiales brutos cerámicos, no añadido intencionadamente.

Conjunto de tinta

40 **[0067]**

- una composición colorante (A) que comprende 2-etilhexanoato de cobalto (5,5 % en peso de Co) y destilados de petróleo hidrotratados como disolvente. El 2-etilhexanoato de cobalto se obtuvo eliminando el licor mineral de una solución de 65 % en peso de 2-etilhexanoato de cobalto comercializado por Sigma Aldrich. El disolvente se añadió a la cantidad adecuada del 2-etilhexanoato de cobalto obtenido de este modo.
- una composición colorante (B) que comprende 2-etilhexanoato de hierro (2,58 % en peso de Fe) y 2-etilhexanoato de circonio (2,3 % en peso de Zr) y destilados de petróleo hidratados como disolvente. El 2-etilhexanoato de hierro se obtuvo eliminando el licor mineral de una solución de 50 % en peso de 2-etilhexanoato de hierro comercializado por Alfa Aesar GmbH & Co KG of Karlsruhe, Alemania. El 2-etilhexanoato de circonio se obtuvo haciendo reaccionar el carbonato de circonio básico con ácido 2-etilhexanoico (proporción molar Zr:ácido= 1:2) durante 8 horas a 100 °C, destilando el agua formada en la reacción. La composición se obtuvo añadiendo el disolvente a la cantidad adecuada de los 2-etilhexanoatos de hierro y de circonio obtenidos de este modo.
- una composición colorante (C) que comprende 2-etilhexanoato de cromo (2,0 % en peso de Cr) y una mezcla de 92 % en peso de destilados de petróleo hidratados y 8 % en peso de dietilenglicoldibutiléter como disolvente. El 2-etilhexanoato de cromo se obtuvo haciendo reaccionar el triacetato de cromo con ácido 2-etilhexanoico (proporción molar Cr:ácido= 1:3) al vacío durante 6 horas eliminando mediante destilación el ácido acético formado durante el transcurso de la reacción. La composición se obtuvo añadiendo la mezcla de disolvente a la cantidad adecuada del 2-etilhexanoato de cromo obtenido de este modo;
- una composición colorante (D) que comprende 2-etilhexanoato de hierro (2,88 % en peso de Fe), 2-etilhexanoato de cobalto (1,21 % en peso de Co) y destilados de petróleo hidrotratados como disolvente. El 2-etilhexanoato de

hierro se obtuvo como se ha descrito para la composición (B) y el 2-etilhexanoato de cobalto se obtuvo como se ha descrito para la composición (A).

[0068] Los resultados de color de los ensayos se muestran en la Tabla 3 que figura a continuación.

5

Tabla 3

	L*	a*	b*
(A)	71,8	-2,8	-7,0
(B)	77,8	7,1	17,7
(C)	78,9	1,4	20,2
(D)	68,8	2,0	6,7

EJEMPLO 4

10 **[0069]** Un conjunto de tinta a base de disolvente que tiene la composición que se indica a continuación se aplicó por medio de una impresora de chorro de tinta Kerajet Multijet P-140 que opera los parámetros siguientes: resolución 360 dpi, rango 29, velocidad 34 m/min sobre una baldosa de 30 x 30 cm mediante prensado META SW, una mezcla cerámica suministrada por Meta S.p.A. que tiene la composición que se indica en el Ejemplo 3.

15 **[0070]** Antes de decorar, la baldosa verde se recubrió con una pasta como se ha descrito en el Ejemplo 3.

[0071] La baldosa decorada se coció en un horno de cerámica con un ciclo de cocción de 50 minutos (frío-frío) a una temperatura máxima de 1215 °C y después se pulió con una máquina de cepillado para obtener una superficie mate. Los valores L*a*b* se midieron sobre el artículo de cerámica pulido.

20

Conjunto de tinta

[0072]

- 25 - una composición colorante (A) que comprende 2-etilhexanoato de cobalto (6,0 % en peso de Co) y Exxol D120 como disolvente. El 2-etilhexanoato de cobalto se obtuvo como se ha descrito para la composición (A) del Ejemplo 3;
- 30 - una composición colorante (B) que comprende 2-etilhexanoato de hierro (2,7 % en peso de Fe) y 2-etilhexanoato de circonio (2,3 % en peso de Zr) y destilados de petróleo hidratados como disolvente. La composición se obtuvo como la composición (B) del ejemplo 3;
- 35 - una composición colorante (C) que comprende 2-etilhexanoato de cromo (1,76 % en peso de Cr), 2-etilhexanoato de titanio (2,9 % en peso de Ti) y una mezcla de 82,5 % en peso de dietilenglicoldibutiléter y 17,5 % en peso de destilados de petróleo hidratados como disolvente. El 2-etilhexanoato de cromo se obtuvo como se ha descrito en el ejemplo 3. El 2-etilhexanoato de titanio se obtuvo haciendo reaccionar el isopropóxido de titanio con ácido 2-etilhexanoico.
- una composición colorante (D) que comprende 2-etilhexanoato de hierro (2,88 % en peso de Fe) y 2-etilhexanoato de cobalto (1,32 % en peso de Co) y destilados de petróleo hidrotratados como disolvente. La composición se obtuvo como la composición (D) del ejemplo 3.

40 **[0073]** Los resultados de color de los ensayos se muestran en la Tabla 4 que figura a continuación.

Tabla 4

	L*	a*	b*
(A)	66,6	-2,3	-8,8
(B)	73,0	7,6	17,4
(C)	77,2	1,1	22,3
(D)	65,9	2,4	8,3

REIVINDICACIONES

1. Un conjunto de tinta para impresión digital que comprende:

- 5 - una composición colorante líquida (A) que comprende un disolvente y al menos un compuesto de cobalto;
 - una composición colorante líquida (B) que comprende un disolvente y al menos un compuesto de hierro;
 - una composición colorante líquida (C) que comprende un disolvente y al menos un compuesto de un metal esco-
 gido de cromo, níquel y mezclas de los mismos; y
 10 - al menos una entre una composición colorante líquida (D) y una composición colorante líquida (E), en la que
 dicha composición colorante líquida (D) comprende un disolvente, al menos un compuesto de cobalto y al menos
 un compuesto de hierro, y dicha composición colorante líquida (E) comprende un disolvente y al menos un com-
 puesto de circonio,

15 en la que dichos compuestos metálicos se descomponen calentando a temperaturas entre 500 y 1300 °C, preferen-
 temente entre 940 y 1250 °C, formando los compuestos metálicos de las composiciones (A) a (D) los respectivos
 óxidos coloreados o compuestos coloreados derivados de la interacción entre el metal y el material cerámico sobre
 el que dicho conjunto de tinta se aplica, y formando los compuestos de circonio de la composición (E) óxidos blancos
 o compuestos blancos derivados de la interacción entre circonio y el material cerámico sobre el que dicho conjunto
 20 de tinta se aplica.

2. Un conjunto de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho disolvente se escoge entre agua, al me-
 nos un disolvente orgánico completamente miscible en agua o mezclas de los mismos.

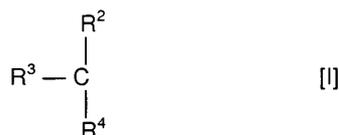
25 3. Un conjunto de tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho disolvente se escoge entre uno o más
 disolventes orgánicos inmiscibles en agua.

30 4. Un conjunto de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que dichos compuestos metáli-
 cos se seleccionan entre sales y/o complejos de metales con el ion ascorbato, el ion acetilacetonato, el ion levulinato
 o un ion carboxilato de fórmula:



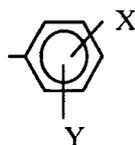
en la que R¹ se selecciona entre

- 35 (i) H;
 (ii) -COOH;
 (iii) un radical de fórmula [I]:

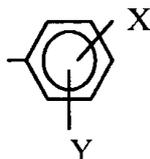


40 en la que R², R³ y R⁴ son iguales o diferentes entre sí y se escogen, de forma independiente, de

- iiiia) -H;
 45 iiiib) -NR⁵R⁶, en la que R⁵ y R⁶, siendo iguales o diferentes entre sí, se escogen de forma independiente entre
 H, un grupo alquilo C1-C6 lineal o ramificado posiblemente sustituido con un grupo -OH, un grupo -(CH₂)_n-
 COOH en el que n es un número entero que varía de 0 a 3, el grupo -(CH₂)_m-N(H)_{2-k} -(CHR⁷-COOH)_k en el
 que m es un número entero que varía de 1 a 6, k es 1 o 2 y R⁷ se selecciona entre -H, -CH₃ y



50 en la que X e Y se seleccionan de forma independiente entre -H, -CH₃, -OH y -COOH;
 (iiic) un radical aromático de fórmula



en la que X e Y son iguales o diferentes y se seleccionan de forma independiente entre H, -CH₃, -OH y -COOH;

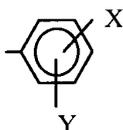
- 5 (iv) un radical alifático C1-C18 saturado o insaturado lineal o ramificado posiblemente sustituido con al menos un radical escogido de -OH, -SH, -(CH₂)_nCOOR⁸, -NH₂, en el que n tiene el mismo significado que se ha proporcionado anteriormente y R⁸ es H o un grupo alquilo C1-C4 lineal o ramificado;
- 10 (v) un radical cicloalifático C4-C6, proporcionado posiblemente con al menos un sustituyente escogido de

(va) -OH, -SH, -(CH₂)_n-COOR⁸, -NR⁹R¹⁰, en la que n y R⁸ tiene el mismo significado que se ha descrito anteriormente y R⁹ y R¹⁰, siendo iguales o diferentes entre sí, se escogen de forma independiente entre H, un alquilo C1-C4 lineal o ramificado o un grupo -(CH₂)_n-COOH en el que n tiene el mismo significado que se ha descrito anteriormente;

15 y/o

(vb) un grupo -NR¹¹-, -O-, -CONH-, en el que R¹¹ se escoge entre H y -(CH₂)_n-COOR, en el que n y R⁸ tienen el mismo significado que anteriormente, insertándose dicho grupo en el ciclo alifático;

20 (vi) un radical aromático de fórmula



en la que X e Y son iguales o diferentes y se seleccionan de forma independiente entre H, -CH₃, -OH y -COOH.

25 **5.** Un conjunto de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende:

- una composición colorante acuosa (A) que contiene 0,5-7,0 % en peso de cobalto, que comprende al menos una sal y/o complejo de cobalto escogido de citrato de cobalto, EDTA de cobalto y mezclas de los mismos, y una mezcla de agua y dietilenglicolmonoetiléter como disolvente;
- 30 - una composición colorante acuosa (B) que contiene 1,0-8,0 % en peso de hierro y, opcionalmente, 0,5-3,0 % en peso de circonio, que comprende citrato amónico de hierro y, opcionalmente, glicolato de circonio y una mezcla de agua y propilenglicol como disolvente;
- una composición colorante acuosa (C2) que contiene 0,5-3,0 % en peso de cromo, 2,0-7,5 % en peso de antimonio y, opcionalmente, 1,5-5,0 % en peso de titanio, que comprende citrato de cromo, tartrato de antimonio y dihidroxibis[lactato(2-)-O1 ,O2]titanato(2-) y una mezcla de agua y dietilenglicolmonoetiléter como disolvente; y
- 35 - una composición colorante acuosa (D) que contiene 0,5-7,0 % en peso de cobalto, 1,0-8,0 % en peso de hierro y, opcionalmente, 1,0-3,0 % en peso de cromo, que comprende al menos un complejo y/o sal de cobalto escogida de citrato de cobalto, EDTA de cobalto y mezclas de los mismos, al menos un compuesto de hierro escogido de citrato amónico de hierro, EDTA de hierro y mezclas de los mismos, y, opcionalmente, al menos un complejo de cromo escogido de acetato de cromo, citrato de cromo, citrato amónico de cromo y mezclas de los mismos, y una
- 40 mezcla de agua, propilenglicol y dietilenglicolmonoetiléter como disolvente.

6. Un conjunto de tinta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3, que comprende:

- 45 - una composición colorante a base de disolvente (A) que contiene 4,0-10,0 % en peso de cobalto, que comprende 2-etilhexanoato de cobalto y destilados de petróleo hidrotratados como disolvente;
- una composición colorante a base de disolvente (B) que contiene 2,0-5,0 % en peso de hierro y, opcionalmente, 2,0-4,0 % en peso de circonio, que comprende 2-etilhexanoato de hierro y, opcionalmente, 2-etilhexanoato de circonio y destilados de petróleo hidrotratados como disolvente;
- 50 - una composición colorante a base de disolvente (C) que contiene 1,0-3,0 % en peso de cromo, que comprende 2-etilhexanoato de cromo y una mezcla de destilados de petróleo hidrotratados y dietilenglicoldibutiléter como disolvente;

y

- una composición colorante a base de disolvente (D) que contiene 1,0-3,0 % en peso de cobalto y 2,0-5,0 % en peso de hierro, que comprende 2-etilhexanoato de cobalto y 2-etilhexanoato de hierro y destilados de petróleo hidrotratados como disolvente.
- 5 **7.** Un procedimiento para producir artículos de cerámica decorados que comprende las siguientes etapas de operación:
- (I) proporcionar un material cerámico sin cocer o parcialmente cocido que comprende dióxido de titanio y sílice amorfa;
 - 10 (II) aplicar mediante impresión digital sobre el material cerámico derivado de la etapa previa un conjunto de tinta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6;
 - (III) cocer el material cerámico derivado de las etapas precedentes hasta una temperatura entre 940 y 1300 °C.
- 15 **8.** Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 para la producción de artículos de cerámica decorados no vidriados, que se **caracteriza porque** en la etapa (I) el material cerámico se produce mediante moldeado de una mezcla cerámica que comprende 0,2-10,0 % en peso de dióxido de titanio y 0,3-15,0 % en peso de sílice amorfa.
- 20 **9.** Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 para la producción de artículos de cerámica decorados no vidriados, que se **caracteriza porque** en la etapa (I) se lleva a cabo aplicando sobre toda o parte de la superficie del material cerámico ya moldeado, una suspensión acuosa que comprende:
- (c) 40-80 % en peso de una mezcla sólida que comprende:
 - 25 (c1) 0,1-1,0 % en peso de dióxido de titanio;
 - (c2) 0,5-5,0 en peso de sílice amorfa; y
 - (c3) 99,4-94,0 en peso de mezcla cerámica tradicional
 - y
 - 30 (d) 30-60 % en peso de agua.
- 10.** Un artículo de cerámica decorado vidriado o no vidriado obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9.
- 35 **11.** Un artículo de cerámica decorado de gres de porcelana no vidriado obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 Esta lista de referencias citadas por el solicitante es sólo para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tomado especial cuidado en la compilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- EP 704411 A [0002]
- EP 927710 A [0002]
- EP 894081 A [0002]
- EP 1713742 A [0002]
- US 5273575 A [0004]
- EP 1272574 A [0004]
- WO 2005063650 A [0038]

10

Documentos no de patentes citados en la descripción

- **W. Roberts.** Méthodes de décoration pour l'avenir.
L'industrie céramique, vol. 5/88 (827), 307-311
[0004]