

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 312**

21 Número de solicitud: 201430597

51 Int. Cl.:

C09D 1/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

22.04.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.05.2017

Fecha de la concesión:

11.04.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

18.04.2018

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070329

73 Titular/es:

**COLORONDA, S.L. (100.0%)
Avda. Real Extremadura, 11
12200 Onda (Castellón) ES**

72 Inventor/es:

GONZÁLEZ MORENO, Jorge

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

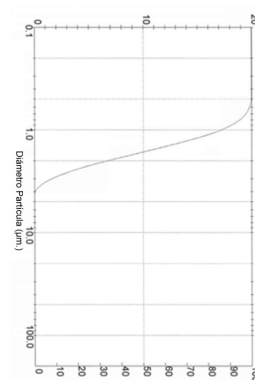
54 Título: **Tinta de naturaleza acuosa y procedimiento de utilización para la obtención de efectos ópticos metálicos sobre sustratos cerámicos**

57 Resumen:

Tinta de naturaleza acuosa y procedimiento de utilización para la obtención de efectos ópticos metálicos sobre sustratos cerámicos, dicha tinta presenta en su composición de una mezcla de componentes sólidos de naturaleza cristalina y/o vítrea, también denominados como multi-componentes, caracterizados por presentar un tamaño de partícula inferior a 5 µm que confieren al sustrato cerámico de efectos metálicos, lustres, nácar y/o iridiscentes; agua como medio dispersante de dichos componentes sólidos; y una mezcla de aditivos capaces de proporcionar a las tintas de unas propiedades físicas y químicas adecuadas para asegurar la perfecta idoneidad de las suspensiones para facilitar su aplicación a través de los sistemas de impresión digital por chorro de tinta, también denominado inkjet.

Dicho procedimiento comprende la aplicación de dichas formulaciones sobre baldosas cerámicas mediante la técnica de decoración por chorro de tinta inkjet, y la cocción posterior de los sustratos así obtenidos mediante tratamientos térmicos de monococción.

FIGURA 1



ES 2 612 312 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN

**TINTA DE NATURALEZA ACUOSA Y PROCEDIMIENTO DE UTILIZACIÓN PARA LA
OBTENCIÓN DE EFECTOS ÓPTICOS METÁLICOS SOBRE SUSTRATOS
5 CERÁMICOS**

Objeto de la invención

La presente invención, tal y como se indica en su enunciado, se refiere a las tintas y a la
10 decoración de sustratos cerámicos obtenidos por aplicación de las mismas mediante
técnicas de impresión digital por chorro de tinta, también denominado inkjet. Asimismo,
la presente invención también se refiere al procedimiento empleado para la obtención
de efectos superficiales de naturaleza metálica, irisada, nacarada y/o lustrada sobre
sustratos cerámicos obtenidos por mono-cocción y por aplicación de dicha tinta.

15

El objeto de la presente invención consiste en el desarrollo de una tinta metálica de
naturaleza acuosa, utilizada mediante la técnica de impresión digital por chorro de tinta
(también denominada inkjet), en la decoración de sustratos cerámicos que sometidos a
una etapa de tratamiento térmico a elevada temperatura (800-1300°C), que desarrolla
20 matices cromáticos, metálicos, lustres y/o iridiscentes sobre las superficies.

El alcance de la presente invención resulta de especial aplicación en el campo de la
fabricación de baldosas cerámicas decoradas, aunque es igualmente aplicable a
cualquier tipo de sustrato cerámico susceptible de desarrollar, tras una etapa de
25 tratamiento térmico, las propiedades finales deseadas.

Antecedentes de la invención

Es ampliamente conocido el gran campo de aplicación que ofrecen las baldosas
30 cerámicas, por lo que en muchas ocasiones es necesario dotar a las superficies
cerámicas de unas determinadas propiedades estéticas diferenciadoras, que
conjuntamente con los requisitos técnicos a cumplir, permitan desarrollar sustratos
cerámicos multifuncionales.

Actualmente, son muchos los sistemas de decoración utilizados en la fabricación de revestimientos y pavimentos cerámicos que dotan a las superficies cerámicas de determinadas propiedades estéticas: calcografía, serigrafía, flexografía, huecograbado, impresión por chorro de tinta, etc.; sin embargo, son numerosas las características de la tecnología de impresión digital por chorro de tinta (también denominada inkjet) que la hacen especialmente interesante para la obtención de sustratos cerámicos decorados.

En los últimos años, los procesos de decoración de superficies cerámicas empleando sistemas inkjet, han cobrado una gran importancia, no sólo para aumentar las propiedades estéticas de las decoraciones, sino también para aportar otras propiedades que hasta el momento era imposible conseguir con otra técnica de decoración.

Son ventajas conocidas de los sistemas inkjet la ausencia de contacto entre el aplicador y la superficie a decorar, evitando de esta forma roturas y defectos de impresión por fricciones; la posibilidad de obtener imágenes con una elevada resolución; la importante reducción en el número de operaciones a realizar durante el proceso de decoración; la obtención de productos personalizados a costes razonables, puesto que el cambio de la imagen impresa se obtiene sin realizar ningún tipo de sustitución de las partes mecánicas; y la gran versatilidad de la tecnología al permitir la decoración de cualquier topografía que presente la pieza. Las anteriores ventajas convierten a la impresión digital por chorro de tinta (inkjet) en un método de decoración idóneo para aumentar el valor añadido de los sustratos cerámicos; un aspecto clave en la fabricación de la cerámica tradicional.

En la industria cerámica son ampliamente conocidos y habitualmente empleados recubrimientos superficiales que confieren a los soportes cerámicos de determinadas propiedades estéticas tales como metalizados, iridiscentes, lustres, nacarados, etc.

En concreto, el desarrollo de nuevos efectos decorativos basados en sistemas formados por partículas vítreas (fritas cerámicas u otras estructuras vítreas), así como de sistemas complejos constituidos por dos o más estructuras inorgánicas vítreas y/o cristalinas (también conocidos como multi-componentes), quedaba restringido para su empleo en otros sistemas de decoración cerámicos distintos del propuesto en la presente invención (serigrafía, flexografía, huecograbado, etc.). A modo de ejemplo:

- Cabrera, M.J. et al. "Obtención de efectos físico-ópticos para la decoración de baldosas cerámicas". Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 50.2, Marzo-Abril 2012.
- 5 - ES2360781 "Composición y procedimiento para la obtención de materiales para el recubrimiento de cuerpos cerámicos y los artículos así obtenidos".
- ES2301364 "Formulación para producir efectos metálicos".
- ES2235650 "Formulaciones cerámicas modificadas y procedimiento para la fabricación de piezas cerámicas con efectos metálicos, así como las piezas cerámicas obtenidas".
- 10 - Rodrigo, J.L. et al. "Estudio de algunas de las variables que influyen sobre el brillo de vidriados obtenidos a partir de mezclas de fritas y óxido de wolframio". Congreso Mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico (QUALICER) 2004.
- Escardino, A. *et al.* "Estudio del efecto lustre en vidriados". Congreso Mundial
- 15 de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico (QUALICER) 2000.
- ES2161193 "Formulación y procedimiento para la obtención de efectos metálicos en baldosas cerámicas y sus aplicaciones".

20 Sin embargo, y de acuerdo con los grandes avances tecnológicos que supone la incorporación de sistemas de impresión inkjet en el propio proceso productivo, es posible alcanzar una consolidación importante no sólo en la obtención de productos cerámicos con elevadas propiedades estéticas, sino también para el desarrollo de productos capaces de cumplir elevados requerimientos técnicos (dureza superficial, resistencia a la abrasión, resistencia química, mejora del antideslizamiento superficial

25 evitando problemas de atacabilidad del sustrato, etc.).

La razón de la discrepancia señalada con anterioridad entre los métodos de decoración convencional y el aquí propuesto estriba en la dificultad que entraña la reducción del tamaño de partícula de materiales vítreos y multi-componentes (aproximadamente 5

30 μm), y la consiguiente estabilización coloidal de los mismos para reducir y/o eliminar los procesos de floculación y sedimentación de partículas, que lo harían apto para su empleo en procesos digitales.

Así pues, y de acuerdo con las patentes ES2289916 (Dispersión coloidal de pigmentos cerámicos), WO 2006/126189 (Pigmented inks suitable for use with ceramics and a

35

method of producing same) y WO2006/077273 (Industrial decoration ink) en las que se describe la composición de tintas inkjet constituidas por estructuras cristalinas (pigmentos inorgánicos, óxidos metálicos, todos ellos mono componentes), cuya reducción del tamaño de partícula conlleva la generación de cargas superficiales que facilitan la estabilización coloidal gracias al anclaje de distintos aditivos humectantes y dispersantes a su superficie; para los sistemas propuestos en la presente invención es necesario llevar a cabo un estudio y análisis profundo de los mecanismos de estabilización coloidal, como consecuencia de las diferencias de superficie y peso específico que comportan los sistemas multi-componentes, así como de la generación de cargas superficiales durante todo el proceso de reducción del tamaño de partícula en sistemas acuosos.

Estos sistemas, a diferencia de aquéllos constituidos por vehículos orgánicos, posibilitan la generación de cargas superficiales contribuyendo favorablemente a la dispersabilidad y suspensionabilidad de partículas de naturaleza hidrófila que presentan diferentes propiedades superficiales (pigmentos cerámicos, óxidos metálicos, componentes vítreos, fritas cerámicas, materias primas desgrasantes, etc.).

Asimismo, la inclusión de agua en la composición de tintas permite reducir el impacto medioambiental mediante la reducción en la generación de residuos, así como mediante el empleo de materias primas de baja toxicidad y vehículos basados en sistemas acuosos exentos de disolventes; hecho que diferencia considerablemente las composiciones aquí propuestas de aquéllas empleadas hasta el momento en el campo técnico de aplicación de la invención.

El objetivo de la presente invención consiste en la obtención de una nueva generación de efectos ópticos de naturaleza metálica, iridiscente, nacarada y/o lustre a partir de la formulación y desarrollo de tintas acuosas de tamaño de partícula inferiores a 5 μm , que aplicadas mediante sistemas de impresión digital por chorro de tinta, inkjet, permitan la obtención de dichos efectos sobre soportes cerámicos de mono cocción.

Aunque, como se ha descrito con anterioridad, la obtención de estos efectos no supone una novedad para el sector cerámico, sí lo es su obtención a partir de una tecnología inkjet relativamente nueva, en la que es posible emplear tintas acuosas y, aún más si se tiene en cuenta que para su desarrollo ha sido necesario estudiar y favorecer los

procesos de desvitrificación que tienen lugar durante la etapa de tratamiento térmico de materiales con un tamaño de partícula inferior a 5 μm .

5 Así pues, es ampliamente reconocida la dificultad que entraña la obtención de efectos cerámicos a partir de materiales que presentan tamaños de partículas próximos a 1 μm . De acuerdo con las investigaciones llevadas a cabo en este campo de estudio, conocer y predecir el efecto que produce aquella variable sobre los mecanismos y procesos de nucleación y cristalización de diversas materias primas durante las etapas de sinterización, se convierte en una tarea esencial en favor de esta invención.

10

En el caso concreto de esmaltes cerámicos, el tamaño y la distribución granulométrica de las materias primas empleadas en su elaboración, ejerce una gran influencia sobre el proceso de sinterización. De este modo, a medida que disminuye el tamaño de partícula y se estrecha su distribución granulométrica, se produce una reducción en la temperatura a la que tiene lugar el inicio de la etapa de sinterización, como consecuencia del incremento de la presión capilar (fuerza impulsora del proceso) originada en el interior de los poros y en los puntos de contacto entre las partículas.

15

De acuerdo con todo lo anteriormente expuesto y teniendo en cuenta la naturaleza superficial de la aplicación inkjet, es necesario tener en consideración la elevada superficie específica que presentan partículas de pequeño tamaño, así como su refractariedad, con la finalidad de reducir y, en el mejor de los casos, evitar los procesos de corrosión química a las que éstas se encuentran sometidas como consecuencia de la formación de las fases líquidas durante la etapa de tratamiento térmico de soportes y esmaltes cerámicos; hecho que dificulta la generación de fases cristalinas durante la etapa de sinterización.

20

25

Si bien es cierto que en la actualidad pueden ser encontrados un extenso número patentes y de artículos de investigación en los que, empleando la tecnología de decoración por chorro de tinta (inkjet) es posible conferir a las superficies cerámicas de efectos similares a los detallados en la presente invención, todos y cada uno de ellos hacen referencia a la formulación de tintas inkjet empleando en su composición de una mezcla de componentes de naturaleza orgánica, o en el mejor de los casos una pequeña proporción de agua, alejada de aquélla empleada en esta invención. Además,

30

en todos los casos el tamaño de partícula es inferior a 1 μm , encontrándose la granulometría de trabajo en valores inferiores a 5 μm .

5 Así pues, en la patente WO2014037597 (Metal ink composition for decorating non-porous substrates) se describe la composición de una tinta metálica inkjet para la obtención de efectos metalizados sobre sustratos no porosos. Sin embargo, dichos efectos han sido obtenidos a partir del empleo de componentes de naturaleza orgánica sin emplear agua en su composición.

10 En la patente WO03070663 (Method of producing ceramic tiles having a metallic finish and the tile thus produced) la obtención de efectos metálicos es posible a través de la deposición de capas superficiales sobre sustratos cerámicos mediante la generación de un plasma a elevada temperatura; en ningún caso mediante el sistema de decoración por chorro de tinta propuesto en la presente invención.

15

A su vez, en las patentes WO 2014/001315 (Method for obtaining optical interference effects by means of digital ink-jet technique) y EP2562144 (Procedure for obtaining a metallic effect on ceramic bases by ink injection) se describe el método de preparación de tintas inkjet que confieren efectos ópticos de interferencia y/o metálicos a los
20 sustratos cerámicos. Para ello, se emplean partículas de óxidos metálicos de tamaño inferior a 1 μm , aunque preferiblemente nanométrico, que se encuentran dispersas en un vehículo de naturaleza orgánica que podría contener una pequeña fracción acuosa en su composición. A pesar de las similitudes encontradas con la presente invención, el desarrollo de dichos efectos superficiales queda supeditado a la deposición de una capa
25 o "interfase" previa a la aplicación de las tintas desarrolladas para que el efecto tenga lugar.

Por último, en la patente WO2013160506 (Digital enamel ink) se detalla el procedimiento de preparación de composiciones de esmaltes habitualmente empleadas
30 por la industria cerámica para el esmaltado, mediante la tecnología de impresión por chorro de tinta (inkjet), de soportes cerámicos o metálicos. Asimismo, y a pesar de emplear una considerable proporción de agua en sus composiciones, en ningún caso reivindica ni hace mención expresa al desarrollo de composiciones capaces de conferir de efectos metálicos a las superficies.

En cuanto a artículos de investigación encontrados cabe destacar:

- 5 - Grupo Torrecid. “Nuevas tintas digitales para la obtención de innovadores efectos cerámicos con los que generar nuevas posibilidades y tendencias de futuro”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Marzo-Abril 2012.
- Ferro Spain, S.A. “Tintas Ink-Jet para decoración 3D”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 50.2, Marzo-Abril 2012.
- 10 - Ferro Spain, S.A. “Desarrollo de efectos cerámicos como acabados superficiales mediante tecnología de inyección digital”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 50.2, Marzo-Abril 2012.
- Ferro Spain, S.A. “Tintas Ink-Jet para decoración 3D”. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 50.2, Marzo-Abril 2011.

15 En todos ellos, los efectos superficiales desarrollados mediante técnicas de impresión por chorro de tinta (inkjet) dependen estrechamente de la composición del esmalte sobre el que se encuentran aplicados, y por lo tanto de la interacción entre ambos. Este hecho limita ampliamente la variedad cromática de efectos a obtener, así como las condiciones de trabajo en las que el efecto es posible su desarrollo.

20

De acuerdo con todo lo anteriormente expuesto, el objetivo de la presente invención consiste en presentar nuevas composiciones de tintas acuosas inkjet, así como el procedimiento empleado para la obtención de matices cromáticos sobre artículos cerámicos que sometidos a un proceso de tratamiento térmico a elevada temperatura, 25
posibilitan la obtención de unas propiedades estéticas excepcionales con unas ventajas que superan el estado de la técnica anteriormente citado. Éstas son:

- 30 - La presente invención no comporta una modificación en los sistemas de producción, ni en las etapas de tratamiento térmico (cocción) habitualmente empleados por la industria cerámica.
- No se presenta la limitación en cuanto a la decoración puesto que mediante la tecnología de impresión por chorro de tinta (inkjet) es posible el recubrimiento en toda o ciertas partes de las superficies cerámicas, con o sin relieves, posibilitando la elaboración de infinidad de modelos diferentes; hecho que

contrasta significativamente con las decoraciones obtenidas empleando técnicas de decoración convencionales.

- 5 – No es necesario llevar a cabo cocciones específicas ni tratamientos térmicos a menores temperaturas (“tercer fuego”) para la obtención de los efectos ampliamente descritos en los siguientes apartados de la presente memoria descriptiva.
- No presenta una limitación por problemas de toxicidad tal y como sucedía con las tintas inkjet detalladas con anterioridad por emplear disolventes y compuestos de naturaleza orgánica en su composición.
- 10 – La presente invención no presenta las limitaciones en cuanto a la variedad cromática de efectos a obtener debido a la dependencia con el esmalte sobre el que se encuentran aplicados, tal y como se recoge en las investigaciones citadas anteriormente.
- No se presenta la necesidad de desarrollar y depositar previamente a la decoración del artículo cerámico de capas, recubrimientos y/o “interfases” intermedias para que el desarrollo del efecto superficial sea posible. De este modo, no es necesario incurrir en costes extra de producción.
- 15 – La obtención de dichos efectos ópticos a partir de la formulación y desarrollo de tintas acuosas inkjet, objeto de la presente invención, no queda restringido a sistemas mono componentes, tal y como ocurría con el estado de la técnica anterior, sino que es posible el empleo de sistemas multi-componentes constituidos por mezclas de partículas vítreas y/o mezclas de partículas cristalinas.
- 20

25 Todos los efectos desarrollados por aplicación de la presente invención son posibles como consecuencia de la reacción que tiene lugar a elevada temperatura de las materias primas cristalinas y/o vítreas empleadas. En ningún caso es necesaria la utilización de metales preciosos en las composiciones para el desarrollo de dichos efectos; hecho que incrementaría los costes de fabricación.

30

Descripción de la invención

La nueva generación de tinta propuesta en la presente invención proporciona propiedades estéticas excepcionales a los sustratos cerámicos decorados mediante

aplicación de la misma por técnicas de decoración de impresión digital por chorro de tinta (inkjet).

5 Esta nueva tinta se encuadra dentro del tipo de las denominadas “tintas vitrificables”, llamadas así porque adquieren sus propiedades finales al ser sometidas a una etapa de tratamiento térmico a elevadas temperaturas.

10 La tinta de naturaleza acuosa objeto de la presente invención contiene agua como vehículo o medio de dispersión de las partículas sólidas; una mezcla de componentes sólidos de naturaleza cristalina y/o vítrea; al menos, un agente conservante/bactericida; al menos, un aditivo dispersante; al menos un antiespumante; al menos, un tampón para regular el pH de las suspensiones; al menos, un agente antisedimentante; al menos, un humectante que reduzca la tensión superficial; al menos, un aditivo que reduzca la velocidad de evaporación de las suspensiones; al menos, un modificador reológico; y puede contener un colorante o pigmento de naturaleza orgánica y/o inorgánica.

20 Todos los componentes, que constituyen la tinta de naturaleza acuosa resultante de la presente invención, son necesarios no sólo para desarrollar sustratos cerámicos con efectos ópticos metálicos, iridiscentes, lustre y/o nacarados, sino también para proporcionar un comportamiento adecuado de la misma a través de los sistemas de impresión inkjet.

25 La tinta de naturaleza acuosa está preparada mediante mezclado, dispersión y reducción del tamaño de partícula (también conocida como molturación) de los componentes sólidos, cuyo tamaño inicial se encuentra por debajo de 65 μm , en el medio líquido seleccionado empleando molinos de alta velocidad de cizalla. Para ello, es necesario utilizar como elementos molturantes bolas de óxido de circonio dopadas con óxido de itrio con un diámetro comprendido entre 1.0 y 2.3 mm, siendo preferibles 30 los tamaños de 1.5 mm de diámetro.

Durante la etapa molturación se debe tener en consideración que:

- Los procesos de molturación van a permitir, no sólo, romper los aglomerados de partículas existentes inicialmente, sino también reducir su tamaño de partida generando partículas individuales suspendidas en el medio líquido dispersante.
- La reducción del tamaño y la forma de las partículas permitirá reducir el carácter abrasivo de las estructuras cristalinas a través del sistema de boquillas, así como la obstrucción de las mismas.
- La distribución granulométrica y el tamaño partícula de las tintas desarrolladas tras el proceso de molturación son factores fundamentales en la generación y desarrollo de efectos ópticos superficiales.

5

10

Dicha tinta de naturaleza acuosa final (tras el proceso de molturación) comprende:

- a) Un vehículo formado por agua, en una proporción comprendida entre el 40 y 80% en peso.
- b) Una mezcla de componentes sólidos de naturaleza cristalina y/o vítrea, en una proporción comprendida entre el 10 y el 50% en peso. El tamaño de partícula final obtenido tras el proceso de molturación es inferior a 20 μm , aunque es especialmente preferible en la presente invención las distribuciones granulométricas que presentan tamaños de partícula inferiores a 5 μm de diámetro. (Véase Figura 1).
- c) Al menos un agente conservante/bactericida, en una proporción comprendida entre el 0.05 y 1% en peso.
- d) Al menos un aditivo o mezcla de aditivos dispersantes, compatible con el vehículo empleado, en una proporción comprendida entre el 0.5 y el 10% en peso.
- e) Al menos un antiespumante o una mezcla de éstos, compatible con el vehículo empleado, en una proporción comprendida entre 0.05 y el 5%.
- f) Al menos un tampón o mezcla de éstos, compatible con el vehículo empleado, en una proporción comprendida entre 0.05 y el 2% en peso.
- g) Al menos un agente antisedimentante o mezcla de éstos, compatible con el vehículo empleado, en una proporción comprendida entre 0.05 y el 2% en peso.
- h) Al menos un modificador reológico o una mezcla de éstos, en una proporción comprendida entre 0.05 y el 2% en peso.

15

20

25

30

- i) Al menos un agente humectante/modificador superficial o mezcla de éstos, compatible con el vehículo empleado, en una proporción comprendida entre 0.05 y el 5% en peso.
- j) Al menos un aditivo que reduzca la velocidad de evaporación o mezcla de éstos, en una proporción comprendida entre 5 y el 20% en peso.

5

Con el objetivo de evitar los problemas inherentes a la obturación de los cabezales de impresión empleados en la decoración de artículos de cerámica (como consecuencia del secado del vehículo utilizado y/o de la aglomeración o floculación de las partículas inorgánicas presentes en la tinta), el vehículo acuoso (a) utilizado en la presente invención deberá ir acompañado de una mezcla de aditivos que permitan acondicionar las suspensiones de trabajo.

10

Así pues, el agente conservante/bactericida (c) seleccionado en la composición de la tinta se caracteriza por comprender preferiblemente, algunos de los siguientes grupos funcionales: derivados de isotiazolinas, derivados de formaldehídos, mezclas de polihidroxicanoatos, y combinaciones de éstos.

15

En cuanto a aditivos dispersantes (d) se ha seleccionado uno o una mezcla de aquéllos que presentan, preferiblemente, los siguientes grupos funcionales: mezclas de fosfatos y fosfonatos, derivados de ácidos carboxílicos, mezclas de silicatos, derivados de carbonatos, mezclas de humiados, derivados de ácidos grasos modificados, mezclas de poliacrilatos modificados, copolímeros acrílicos, quelatos, derivados de ésteres de ácidos fosfóricos, y combinaciones de éstos.

20

25

Por otra parte, como antiespumantes y/o destructores de espuma (e) se ha seleccionado en la composición aquéllos que especialmente contienen mezclas de polisiloxanos modificados.

30

Como agentes tampónicos (f) para regular el pH de las suspensiones son seleccionados preferentemente por la presente invención los que contienen las siguientes funcionalidades: mezclas de fosfatos, ácido cítrico, mezclas de carbonatos, ácido acético, amoníaco, y sus combinaciones.

Preferiblemente, se han seleccionados como antisedimentantes (g) y agentes reológicos (h) mezclas constituidas por: sílice coloidal, arcillas, bentonitas, espesantes alcalinos modificados, peptapón, caolín, espesantes y derivados celulósicos.

5 La tinta, además de los compuestos indicados anteriormente, incluye componentes que ayudan a favorecer el mojado de las partículas sólidas y superficies a decorar (i), así como aditivos que reducen la velocidad de evaporación (j) de las suspensiones preparadas.

10 Así pues, generalmente, una mezcla de polisiloxanos (i) entra a formar parte de la composición de la tinta mejorando la humectación de las partículas sólidas en el medio de dispersión.

Por su parte, como aditivos reguladores de la velocidad de evaporación (j) son de manera especialmente seleccionada y no exclusiva los siguientes compuestos:
15 glicerina, derivados glicólicos de elevado peso molecular y ácidos grasos modificados.

En cuanto a los componentes sólidos (b) empleados en la composición de la tinta de base acuosa de la presente invención, pueden utilizarse una amplia gama de
20 compuestos cuya función es la de favorecer los procesos de nucleación y cristalización, que tiene lugar durante la etapa de tratamiento térmico de las tintas desarrolladas. De esta forma, es posible obtener, de manera satisfactoria, efectos cromáticos superficiales (metálicos, iridiscentes, nacarados, y/o lustres).

25 Se hace, pues, necesaria la elección preferente de distintas materias primas de acuerdo con su naturaleza vítrea y/o cristalina, así como por aspectos tales como, entre otros, su solubilidad en medios acuosos, toxicidad y coste.

Entre los componentes sólidos vítreos objeto de la presente invención se han empleado
30 fritas, y sus mezclas, que comprenden una mezcla de óxidos metálicos. De estos óxidos se han considerado como necesarios mezclas de, entre otros, óxido de Bismuto, óxido de Tungsteno (Wolframio), óxido de Praseodimio, óxido de Cerio, óxido de Neodimio, óxido de Erbio, óxido de Hierro, óxido de Vanadio, óxido de Antimonio, óxido de Estaño, óxido de Cromo, óxido de Cobre y óxido de Níquel.

Respecto el resto de óxidos, completan la composición química de las fritas empleadas, aquéllos utilizados habitualmente en la elaboración de este tipo de estructuras vítreas, aportando fundencia, estabilidad térmica, fluidez, maduración, coloración, viscosidad y tensión superficial a la masa fundida, etc.

5

Entre ellas, requieren especial mención, sin considerarse limitativos de la presente: óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cinc, óxido de circonio, óxido de boro, óxido de litio, óxido de sodio, óxido de cobalto, óxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido de titanio y óxido de fósforo.

10

Todos los óxidos que constituyen las fritas, de acuerdo con la invención, pueden introducirse de diferentes formas, siendo preferibles los carbonatos, aluminatos, metales, hidróxidos, anhídridos y silicatos.

15

Por su parte, entre las materias primas cristalinas que contribuyen a la parte sólida de la tinta son preferibles: cuarzo, alúmina, petalita, espodumeno, carbonato de calcio, carbonato de bario, feldespato sódico, feldespato potásico, fosfato bicálcico, fosfato férrico, magnetita, dolomita, criolita, arcilla, caolín, caolín calcinado, óxido de hierro, metafosfato de aluminio, wollastonita, fosfato de hierro, óxido de cobre; y sus mezclas.

20

La función que cumplen estas materias primas en la composición de la tinta formulada, es potenciar y favorecer la formación de aquellas fases cristalinas responsables de los efectos objeto de la presente invención, así como aportar aquellos óxidos y elementos necesarios capaces de regular las propiedades de la masa fundida durante la etapa de tratamiento térmico.

25

Debe hacerse constar, que para cada soporte cerámico empleado (esto es, revestimiento porosa pasta blanca, revestimiento porosa pasta roja, pavimento de gres, porcelánico, tejas, sanitarios, cerámica estructural, cerámica artística y vidrio) y cada esmalte (es decir, acabado brillo, satinado y mate) se hace necesario ajustar, de

30

manera particular, cada composición de tinta con la finalidad de obtener los efectos ópticos deseados.

35

Tras un proceso de mezclado, homogeneización y reducción del tamaño de partícula de los componentes seleccionados de los anteriormente detallados durante un tiempo

comprendido entre 4-12 h, la tinta resultante se somete a una etapa de filtración a 20 μm para eliminar cualquier partícula de mayor tamaño que pudiera ocasionar problemas en los sistemas de decoración inkjet empleado.

5 Así pues, las propiedades más destacables de la tinta de base acuosa desarrolladas en la presente invención son:

- Densidad: 1.25-1.50 g/cm^3 (a 25°C).
- Viscosidad: 15-45 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (a 25°C y 15 s^{-1}).
- 10 - Comportamiento reológico pseudoplástico. (Véase Figura 4)
- Tensión superficial estática: 30-65 mN/m (a 25°C)
- Tamaño partícula inferior a 20 μm , preferiblemente entre 1 y 5 μm .

Asimismo, la tinta resultante presenta una estabilidad coloidal adecuada para ser
15 empleada en los sistemas de decoración propuestos, que puede ser analizada mediante métodos físicos de dispersión múltiple de la luz. De esta manera es posible correlacionar la variación experimentada con el tiempo de los perfiles de retrodispersión (backscattering) y transmisión de la luz a través de las muestras de tinta, con el grado de dispersión y con la estabilidad coloidal de las suspensiones desarrolladas (Véase
20 Figura 5).

Al aplicar la tinta de la invención así definida a través de sistemas de impresión inkjet es posible obtener diseños y motivos personalizados sobre artículos cerámicos, que tras un proceso de tratamiento térmico a elevada temperatura presentan efectos superficiales
25 metálicos, iridiscentes, nacarados y/o lustres.

Estos sistemas de decoración empleados se caracterizan por presentar uno y/o varios cabezales de impresión basados en un conjunto de inyectores de pequeño tamaño, a través de los que es impulsada la tinta (en forma de pequeñas gotas) para depositarse,
30 en último lugar, sobre el sustrato a decorar.

La etapa de cocción, a su vez, dependerá del artículo cerámico a decorar, estando comprendida la temperatura de trabajo, en cualquier caso, entre 500 y 1300°C (preferentemente entre 600 y 1250°C). Asimismo, no se hace necesario llevar a cabo
35 cocciones específicas ni ningún ajuste específico de las temperaturas ni tiempos de

tratamiento térmico empleados habitualmente por el campo técnico de aplicación de la presente invención.

5 Por último, los productos así obtenidos confieren de propiedades estéticas metalizadas, iridiscentes, nacaradas y/o lustres a los soportes cerámicos decorados, pudiéndose combinar dichas aplicaciones inkjet con otras que permitan incrementar el valor añadido de las decoraciones (texturas, variaciones de tonalidades, coloraciones, etc.).

Descripción de las figuras

10

La Figura 1 muestra una distribución granulométrica (volumen acumulado) representativa de la tinta de naturaleza acuosa objeto de la presente invención.

15

La Figura 2, por su parte, muestra el comportamiento frente a la temperatura de cocción de una frita empleada en la formulación de una tinta de naturaleza acuosa metálica con acabado dorado, destinada a la decoración de sustratos cerámicos de revestimiento porosa blanca.

20

A su vez en la Figura 3, se recogen los valores correspondientes a la curva dilatométrica (expansión-contracción) característica del componente vítreo empleado en la composición de la tinta de naturaleza acuosa, capaz de conferir matices cromáticos plateados sobre sustratos de gres.

25

En la Figura 4 se detalla el comportamiento reológico de la tinta de naturaleza acuosa que confiere de efectos metálicos bronce a los sustratos cerámicos de porcelánico.

30

Por último, en la Figura 5 se muestran los perfiles de retrodispersión de la luz de una muestra de tinta de naturaleza acuosa iridiscente sometida durante 19 días a un proceso de envejecimiento a 30°C.

Realización preferente de la invención

35

Realización preferente 1. Se prepararon 300 gramos de una tinta de naturaleza acuosa mediante el mezclado, homogeneización y reducción del tamaño de partícula durante 1 hora, de los siguientes componentes:

Tabla 1

Componente	Función	(%) en peso
Agua	Medio dispersión	45
1,4-Butanodiol	Reductor velocidad evaporación	8
Polisiloxano modificado	Antiespumante/Humectante	0.4
Formaldehido	Conservante	0.01
Poliacrilato modificado	Dispersante/Desfloculante	7
Bentonita	Suspensionante/Reológico	0.09
Frita (CeO ₂ , CaO)	Favorecer y potenciar cristalizaciones	35
Tungsteno metal (polvo)	Aporte de Tungsteno	4
Petalita	Aporte de Litio	0.5

Tras el filtrado de la tinta obtenida a 20 μm , se llevó a cabo su caracterización completa, obteniéndose:

- Tamaño de partícula: $<5 \mu\text{m}$.
- Densidad: 1.425 g/cm^3 (a 25°C).
- Viscosidad: aproximadamente $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (a 25°C y 15 s^{-1}).
- Comportamiento reológico pseudoplástico.
- Tensión superficial estática: 42 mN/m (a 25°C).

Mediante la impresión por chorro de tinta (inkjet) se decoraron piezas de pavimento de gres de dimensiones $30 \times 30 \text{ cm}^2$. A continuación, se dejaron secar empleando una estufa a 100°C , para someterlas, posteriormente a un ciclo industrial de cocción de a 1120°C .

Las superficies cerámicas obtenidas de esta forma presentaban un aspecto brillante con matices iridiscentes y nacarados.

Realización preferente 2. Se prepararon 300 gramos de la composición descrita en la tabla 2, llevando a cabo un proceso de homogenización y reducción del tamaño de partícula empleando un molino de elevada velocidad de cizalla.

5

Tabla 2

Componente	Función	(%) en peso
Agua	Medio dispersión	41
Butil Carbitol	Reductor velocidad evaporación	12
Polisiloxano modificado	Antiespumante/Humectante	0.6
Polihidroxicanoatos	Conservante	0.1
Derivados de éster de ácido fosfórico	Dispersante/Desfloculante	5.5
Ácido cítrico/ /Citrato sódico	Tampón	0.1
Peptapón	Suspensionante/Reológico	0.8
Frita (PrO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂)	Favorecer y potenciar cristalizaciones	35
Caolín calcinado	Aporte óxidos	4.9

Tras 2 horas de molturación, la tinta resultante se filtró a 20 µm obteniéndose una suspensión con las siguientes propiedades físicas:

- 10
- Tamaño de partícula: < 5 µm.
 - Densidad: 1.35 g/cm³ (a 25°C)
 - Viscosidad: 22 mPa·s (a 25°C y 15 s⁻¹).
 - Comportamiento reológico pseudoplástico.
 - Tensión superficial: 38 mPa·s (a 25°C).

15

Los soportes de revestimiento pasta blanca esmaltados (30x30 cm²) obtenidos por aplicación inkjet de la tinta preparada, y su posterior cocción a 1120°C empleando un ciclo térmico industrial, permitieron desarrollar efectos metalizados de naturaleza dorada sobre las superficies decoradas.

Realización preferente 3. Se mezclaron entre sí las siguientes materias primas en los porcentajes (en peso) que se indican en la Tabla 3.

5

Tabla 3

Componente	Función	(%) en peso
Agua	Medio dispersión	44.3
Derivados de ácidos grasos modificados	Reductor velocidad evaporación	5
Polisiloxano modificado	Antiespumante/Humectante	0.4
Polihidroxicanoatos	Conservante	0.05
Derivados de éster de ácido fosfórico	Dispersante/Desfloculante	0.5
Ácido cítrico/ /Citrato sódico	Tampón	0.05
Peptapón	Suspensionante/Reológico	0.3
Metafosfato aluminico	Favorecer y potenciar cristalizaciones	9.0
Criolita	Favorecer y potenciar cristalizaciones	4.0
Cuarzo	Favorecer y potenciar cristalizaciones	6.0
Feldespató sódico	Favorecer y potenciar cristalizaciones	15.7
Fosfato bicalcico	Favorecer y potenciar cristalizaciones	6.8
Óxido de Hierro	Favorecer y potenciar cristalizaciones	7.9

Tras 30 minutos de molturación, la tinta resultante se filtró a 20 µm obteniéndose:

- Tamaño de partícula: < 5 µm.
- Densidad: 1.40 g/cm³.

10

- Viscosidad: 39 mPa·s (a 25°C y 15 s⁻¹).
- Comportamiento reológico pseudoplástico.
- Tensión superficial estática: 45 mN/m (a 25°C).

5 Al aplicar la tinta de la invención así definida sobre un soporte cerámico de porcelánico esmaltado, ésta desarrolla un efecto metalizado cúprico cuando se le somete a ciclos de cocción industriales de 1190°C de temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Tinta de naturaleza acuosa **caracterizada** porque comprende al menos:

- 5
- Agua, como medio de dispersión de las partículas sólidas, en una proporción entre 40 y 80% en peso,
 - una mezcla de componentes sólidos en una proporción comprendida entre 10 y 50% en peso,
 - al menos, un agente conservante/bactericida en una proporción entre 0.05 y 1% en peso,
- 10
- al menos, un aditivo dispersante en una proporción entre 0.5 y 10% en peso,
 - al menos un antiespumante/destructor de espuma en una proporción comprendida entre el 0.05 y 5% en peso,
 - al menos un tampón apto para regular el pH de la suspensión en una proporción comprendida entre el 0.05 y el 2% en peso,
- 15
- al menos un agente antisedimentante en una proporción entre el 0.05 y 2% en peso,
 - al menos un humectante, apto para reducir la tensión superficial y mejorar la mojabilidad de las partículas y de los sustratos, en una proporción comprendida entre el 0.05 y 5% en peso,
- 20
- al menos un aditivo reguladores de la velocidad de evaporación de la suspensión, en una proporción entre el 5 y el 20% en peso y
 - al menos un modificador reológico en una proporción comprendida entre el 0.05 y 2% en peso,

25

y presenta las siguientes características físicas:

- Densidad: 1.25-1.50 g/cm³, a 25°C.
 - Viscosidad: 15-45 mPa·s, a 25°C y 15 s⁻¹.
- 30
- Comportamiento reológico pseudoplástico.
 - Tensión superficial estática: 30-65 mN/m, a 25°C.
 - Tamaño de los componentes sólidos menor o igual a 20 µm.

2. Tinta de naturaleza acuosa según reivindicación 1 **caracterizada** porque comprende uno o más colorantes o pigmentos.
3. Tinta de naturaleza acuosa según reivindicación 1 o 2 **caracterizada** porque el tamaño de las partículas sólidas es igual o menor que 5 μm .
4. Tinta de naturaleza acuosa según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizada** porque los componentes sólidos comprenden una mezcla óxidos metálicos de al menos dos de los siguientes compuestos: óxido de Bismuto, óxido de Tungsteno, óxido de Praseodimio, óxido de Cerio, óxido de Neodimio, óxido de Erbio, óxido de Hierro, óxido de Vanadio, óxido de Antimonio, óxido de Estaño, óxido de Cromo, óxido de Cobre y óxido de Níquel.
5. Tinta de naturaleza acuosa según reivindicación 4 **caracterizada** porque los componentes sólidos comprenden un mezcla de óxidos metálicos de al menos dos de los siguientes compuestos: óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cinc, óxido de circonio, óxido de boro, óxido de litio, óxido de sodio, óxido de cobalto, óxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio, óxido de bario, óxido de titanio y óxido de fósforo.
6. Tinta de naturaleza acuosa según reivindicación 4 o 5 **caracterizada** porque los componentes sólidos comprenden al menos uno de los siguientes compuestos: cuarzo, alúmina, petalita, espodumeno, carbonato de calcio, carbonato de bario, feldespato sódico, feldespato potásico, fosfato bicálcico, fosfato férrico, magnetita, dolomita, criolita, arcilla, caolín, caolín calcinado, óxido de hierro, metafosfato de aluminio, wollastonita, fosfato de hierro, óxido de cobre.
7. Procedimiento de utilización para la obtención de efectos ópticos metálicos sobre sustratos cerámicos de la tinta de naturaleza acuosa según las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:
- a) Aplicación de la tinta de naturaleza acuosa mediante tecnología de impresión por chorro de tinta sobre los soportes cerámicos.
 - b) Cocción de los soportes cerámicos ya impresos en ciclos de temperaturas comprendidas entre 600°C y 1250°C.

8. Procedimiento de utilización para la obtención de efectos ópticos metálicos sobre sustratos cerámicos según reivindicación 7 **caracterizado** porque el soporte cerámico es de revestimiento porosa pasta blanca, de revestimiento de pasta porosa roja, de
5 revestimiento porcelánico o pavimento de gres.

9. Procedimiento de utilización para la obtención de efectos ópticos metálicos sobre sustratos cerámicos según reivindicación 7 **caracterizado** porque el acabado del soporte cerámico es brillante, satinado o mate.
10

10. Procedimiento de utilización para la obtención de efectos ópticos metálicos sobre sustratos cerámicos según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9 **caracterizado** porque la tecnología de impresión es serigrafía, flexografía, huecograbado, aplicación sin aire (airless), aplicación a disco, aplicación a campana, en seco, calcografía u otras.

FIGURA 1

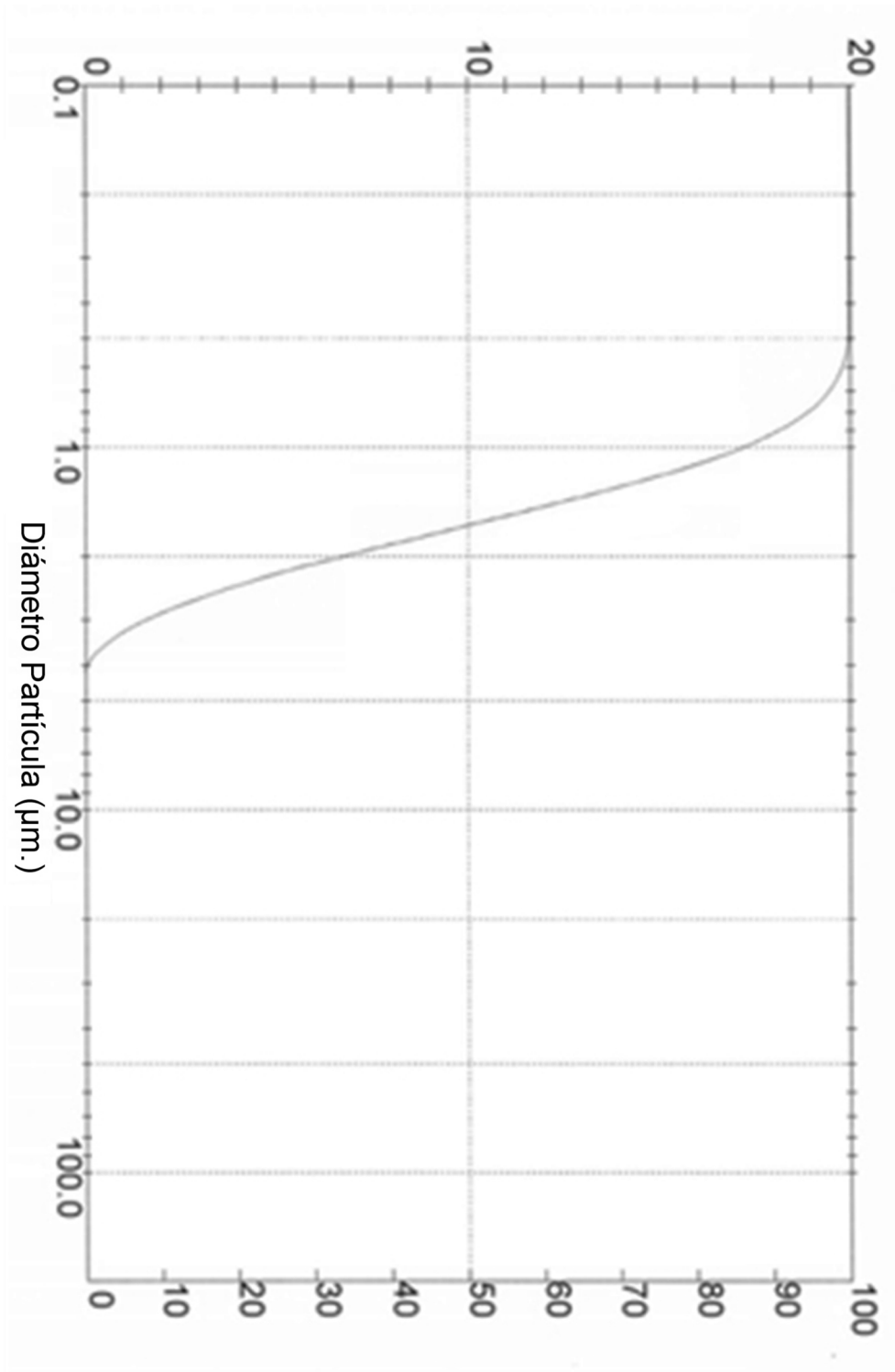
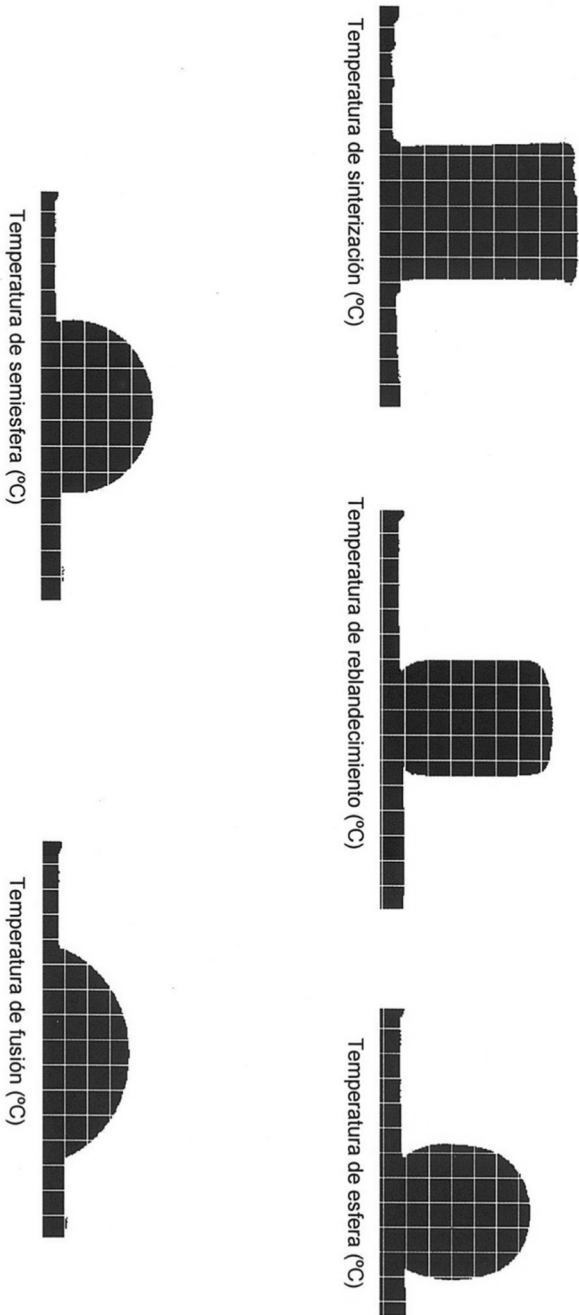


FIGURA 2



Temperatura de sinterización (°C)	810
Temperatura de reblandecimiento (°C)	1050
Temperatura de esfera (°C)	1089
Temperatura de semiesfera (°C)	1145
Temperatura de fusión (°C)	1187

Tabla 1: Temperaturas características

FIGURA 3

Correcciones:

Alpha : 50°C - 300°C = 67 · 10^{-7*1/K}
 Alpha³ : 50°C - 300°C = 200 · 10^{-7*1/K}

Opciones:

Alpha : 50°C - 300°C = 67 · 10^{-7*1/K}
 Alpha³ : 50°C - 300°C = 200 · 10^{-7*1/K}
 Alpha : 300°C - 500°C = 74 · 10^{-7*1/K}
 Alpha³ : 300°C - 500°C = 222 · 10^{-7*1/K}

Transformaciones - Temperatura : 621 °C
 Reblandecimiento - Temperatura : 825 °C

FIGURA 4

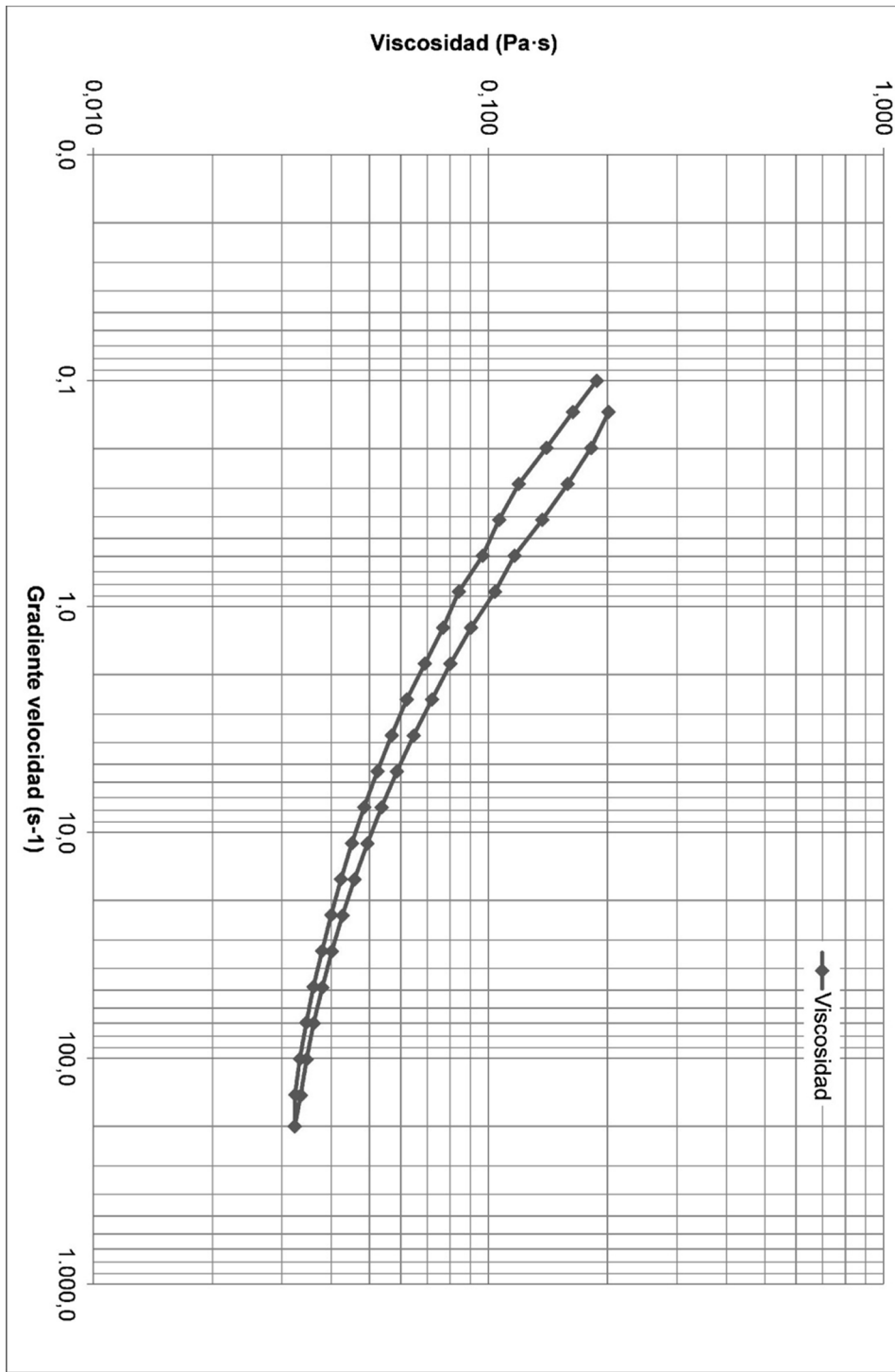


FIGURA 5

