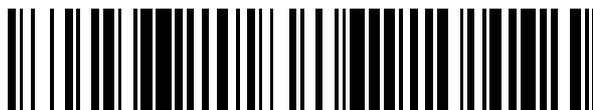


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 388**

51 Int. Cl.:

**C04B 41/52** (2006.01)

**C04B 41/89** (2006.01)

**C04B 41/00** (2006.01)

**C03C 3/097** (2006.01)

**C03C 8/08** (2006.01)

**C04B 111/80** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2012 E 12005662 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2562144**

54 Título: **Procedimiento de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por inyección de tinta**

30 Prioridad:

**22.08.2011 ES 201131405**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**04.05.2018**

73 Titular/es:

**SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO-ARAGONESA (100.0%)  
P° Independencia, 21 - 3°  
50001 Zaragoza, ES**

72 Inventor/es:

**CABALLERO LÓPEZ, MIGUEL ÁNGEL;  
PÉREZ APARICIO, JOAQUÍN JAVIER y  
NAVARRO SORIANO, ELENA**

74 Agente/Representante:

**AZAGRA SAEZ, María Pilar**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 666 388 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

Procedimiento de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por inyección de tinta.

5 La presente memoria descriptiva se refiere, como su título indica, a un procedimiento de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por impresión por inyección de tinta en el cual, la formulación de esmalte cerámico conocida para obtener acabados metalizados se descompone en dos compuestos separados: por un lado un esmalte con parte de los óxidos necesarios para la obtención del efecto metálico, aplicándolo convencionalmente sobre la base cerámica, y por otro lado, una tinta metálica con la otra parte de óxidos necesarios, aplicándola por impresión por inyección de tinta sobre la capa anterior, finalizando con un proceso de cocción. Como resultado se obtiene una baldosa cerámica decorada, con aspecto metálico.

10 La técnica de la impresión digital de baldosas utilizando máquinas de impresión por inyección de tinta se está imponiendo como un sistema económico y de alta flexibilidad de proceso. Se emplea habitualmente para la decoración de baldosas cerámicas por aplicación de pigmentos cerámicos que dan color a las baldosas una vez cocidas.

15 Podemos encontrar descritos varios procedimientos relacionados, como por ejemplo en la Patente ES 2131466 "Procedimiento automático de decoración de substratos cerámicos", que describe de forma genérica el uso del sistema de inyección de tintas en cerámica y en la Patente ES 2289916 "Dispersión coloidal de pigmentos cerámicos", que presenta de una forma muy general la fabricación de tintas para aplicación por inyección. Estos procedimientos y tintas únicamente consiguen acabados en distintos colores por inyección, no siendo posible conseguir acabado metálico.

20 Se han realizado algunos avances en la incorporación de partículas metálicas en las tintas para inyección sobre materiales cerámicos, tal y como se recoge, por ejemplo, en la Patente P201031196 "Procedimiento de producción de una suspensión metálica para impresión de elementos cerámicos", que proporciona una técnica para añadir metales nobles a las tintas para obtener una gama cromática con colores más intensos, pero no permite la obtención de acabados metálicos.

25 La obtención de acabados metálicos en cerámica está ligada convencionalmente a la utilización de esmaltes especiales, con bastante espesor, como el descrito en la patente P200401851 "Composición de esmalte metálico", que crea una base metalizada con el espesor suficiente sobre la que, posteriormente, puede aplicarse la decoración en color deseada. Este procedimiento presenta el inconveniente de que primero es necesario cubrir toda la baldosa con el esmalte metálico, y después cubrir de nuevo mediante la decoración con los colores deseados, con el consiguiente desperdicio de materiales, que origina un mayor coste económico. Además, este tipo de composiciones requiere un espesor elevado en las zonas metalizadas que hace que estas composiciones no sean válidas para inyección. En efecto, al requerir un elevado espesor mínimo para obtener el efecto metálico, resultan incompatibles con la tecnología de inyección, que únicamente puede dejar un espesor muy reducido de tinta, con un máximo de 42 a 80 pl, insuficiente para permitir obtener un efecto metálico.

30 Los efectos metálicos se consiguen mayoritariamente por aplicación de capas de esmalte con un peso por unidad de superficie de entre 0,3 y 0,5 Kg/m<sup>2</sup>, ya sea por aplicación a filera, aerógrafo o disco. Un cabezal de impresión por chorro de tinta permite suministrar un peso aproximadamente de unos 0,022 Kg/m<sup>2</sup> de sólido aplicado, lo cual es mucho menos de lo necesario por lo que, a priori, no se considera técnicamente posible obtener efectos metálicos en baldosas cerámicas por impresión por inyección de tinta.

35 El documento FERRO SPAIN ET AL, "Tintas Ink-Jet para Decoración 3D", BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO, vol. 50, nº 2, Marzo/Abril 2011, páginas XXVII - XXX, presenta tintas para inyección de tinta para su aplicación como objeto 3D y en capas extrafinas para proteger la decoración realizada mediante tecnología de inyección de tinta. Este documento reconoce las limitaciones de la actual tecnología de inyección de tinta definidas por la cantidad máxima de tinta depositable por el cabezal de impresión por inyección de tinta. Por ello, se sugiere proporcionar nuevas tintas para inyección obtenidas a través del desarrollo de nuevas fritas basadas en estructuras vitrocrystalinas monofásicas que permitan conseguir efectos cerámicos.

40 Para solventar la problemática existente en la actualidad en la creación de aspecto metálico en baldosas y otros elementos cerámicos, mejorando el estado de la técnica actual mediante de la superación del problema técnico del espesor de tinta necesario y con el fin de aportar unos elementos que faciliten y mejoren su rendimiento económico y efectividad, se ha desarrollado un procedimiento para obtener un aspecto metálico sobre bases cerámicas por impresión por inyección de tinta, definido en la reivindicación 1, en el cual se descompone la formulación de esmalte cerámico conocida para obtener acabados metalizados en dos compuestos separados: por un lado un esmalte con una parte de los óxidos necesarios para la obtención del efecto metálico, aplicándolo convencionalmente sobre la base cerámica, y por otro lado una tinta metálica con la otra parte de óxidos

necesarios, aplicándola por inyección de tinta sobre la capa anterior, finalizando con un proceso de cocción. Como resultado se obtiene una baldosa cerámica decorada, con aspecto metálico.

- 5 Este procedimiento aporta múltiples ventajas sobre los disponibles en la actualidad, siendo la más importante que permite la utilización de las máquinas de impresión por inyección de tinta para la creación de efecto metálico, con el consiguiente ahorro de tiempo de proceso, mejora de la productividad y disminución del coste económico de su fabricación.
- 10 Otra importante ventaja de este procedimiento es que permite un notable ahorro de materiales empleados en la fabricación, ya que convencionalmente se realizaba el metalizado de toda la base, cubriéndose posteriormente con la decoración en las zonas necesarias, mientras que con este procedimiento se puede dar el acabado metalizado selectivamente, de una forma local, únicamente en aquellas zonas en las que sea necesario, gracias a que se utiliza el mismo cabezal de impresión por inyección utilizado para la decoración.
- 15 Para comprender mejor el objeto de la presente invención, en la figura -1- del plano anexo se ha representado un diagrama de bloques simplificado del proceso de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por inyección.
- 20 El procedimiento de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por impresión por inyección objeto de la presente invención, comprende básicamente, como puede apreciarse en el plano anexo, la utilización por separado de un esmalte (2) con parte de los óxidos necesarios para la obtención del aspecto metálico, comprendiendo Si y Al, y una tinta metálica (4) con la parte necesaria de los óxidos, comprendiendo Fe como elemento mayoritario.
- 25 Esta utilización por separado se realiza mediante una primera fase de aplicación (3) del esmalte (2) sobre una base cerámica (1), para continuar con una segunda fase de impresión por inyección de tinta (5) de la tinta metálica (4) sobre la capa anteriormente depositada en la base cerámica (1), finalizando con una tercera fase de cocción (6).
- 30 La fase de aplicación (3) del esmalte (2) sobre una base cerámica (1) se realiza mediante un proceso elegido del grupo formado por: campana, aerógrafo, rotativa, disco o filera.
- 35 La fase de impresión por inyección de tinta (5) de la tinta metálica (4) se realiza preferentemente empleando un cabezal de impresión por inyección de tinta capaz de dejar un espesor entre 6 y 200 µm por gota.
- 40 La fase de cocción (6) se realiza mediante un ciclo cerámico habitual, desde bicocción tradicional a 900°C hasta la cocción de gres procelánico de alta temperatura a 1300°C, con ciclos de cocción preferentemente comprendidos entre 0,5 y 24 h.
- 45 La tinta metálica (4) se formula seleccionando únicamente algunos de los óxidos necesarios para la obtención del aspecto metálico, ya que la técnica de impresión por inyección de tinta permite aplicar muy poco peso. En función del tipo de tinta metálica (4) elegido se emplearan formulaciones de esmalte que aporten el resto de óxidos.
- 50 A - En una realización preferente de la invención, la tinta metálica (4) está formada mayoritariamente por tintas de hierro Fe, en las que se emplea una materia prima de óxido de hierro para aportar el Fe a la tinta metálica (4). Esta materia prima de óxido de hierro puede escogerse entre sales u óxidos de hierro, preferentemente hematites Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxido de hierro negro FeO ó magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Un uso particularmente interesante se da cuando se emplea como tinta un ferrofluido, entendiéndose como tal una suspensión de nanopartículas de óxidos de hierro con un tamaño medio de unos 10 nm. El esmalte (2) correspondiente está formulado empleando como elementos esenciales óxidos de Si, Al, P y Li a los que pueden incorporarse otros óxidos opcionales de Na, K, Mg, Ca, siendo un ejemplo que no forma parte de la presente invención la composición siguiente:

SiO <sub>2</sub>	40 - 60%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 30%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10 - 30%
R <sub>2</sub> O + RO	5 - 15%
ZrO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub>	0 - 10%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 10%

Donde:

R2O: Li2O + Na2O + K2O

5 RO: MgO + CaO + SrO + BaO

B - En una realización alternativa de la invención, la tinta metálica (4) está formada mayoritariamente por tintas de pigmento de óxidos de Fe y P como óxidos principales hallándose dichos óxidos en los rangos:

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40 - 70%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 50%

10

Además, el esmalte está formulado empleando como elementos esenciales óxidos de Si, Al, y Li a los que pueden incorporarse otros óxidos opcionales de Na, K, Mg, Ca, siendo un ejemplo que no forma parte de la presente invención la composición siguiente:

SiO <sub>2</sub>	40 - 60%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 30%
R <sub>2</sub> O + RO	5 - 20%
ZrO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub>	0 - 10%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 10%

15

Donde:

R2O: Li2O + Na2O + K2O

20 RO: MgO + CaO + SrO + BaO

C - En una segunda realización alternativa de la invención, la tinta metálica (4) está formada mayoritariamente por tintas de pigmento de óxidos de Fe, P y Li, como elementos fundamentales, según la composición:

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40 - 70%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 50%
Li <sub>2</sub> O	0 - 30%

25

El esmalte, por su parte, está formulado empleando como elementos esenciales óxidos de Si y Al, a los que pueden incorporarse otros óxidos opcionales de Li, Na, K, Mg, Ca, siendo un ejemplo que no forma parte de la presente invención la composición siguiente:

SiO <sub>2</sub>	40 - 60%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 30%
R <sub>2</sub> O + RO	5 - 30%
ZrO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub>	0 - 10%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 10%

30

Donde:

R2O: Li2O + Na2O + K2O

35 RO: MgO + CaO + SrO + BaO

Podemos resumir estas combinaciones posibles de tinta metálica (4) y esmalte (2) en la siguiente tabla:

OPCIÓN	TINTA METÁLICA (4)	ESMALTE (2)
A	Compuestos de Fe (óxidos o sales)	Esmalte de óxidos esenciales de P - Si - Al - Li
B	Pigmentos de óxidos de Fe- P	Esmalte de óxidos esenciales de Si - Al - Li
C	Pigmentos de óxidos de Fe - P - Li	Esmalte de óxidos esenciales de Si - Al

Como resultado se obtiene una baldosa cerámica con decoración de aspecto metálico que puede medirse mediante técnicas colorimétricas como la goniospectrofotometría.

- 5 Debido a que el esmalte (2) cerámico especial, por su composición y en sí mismo es de color blanco y puede presentar un acabado mate o brillo, se pueden incorporar otras técnicas de decoración, que no forman parte de la presente invención, que mejoren el acabado final de la pieza, como tintas pigmentadas o la coloración del esmalte (2) con pigmentos cerámicos, sin interferir en la reacción que tiene lugar entre el esmalte (2) y la tinta metálica (4) superpuesta que produce el efecto metálico. Asimismo, en función del tipo de tinta metálica (4) y esmalte (2) empleados, el acabado del efecto metálico puede ser mate o brillo.
- 10

Como ejemplo de aplicación de este procedimiento con carácter experimental, se preparó una suspensión en agua de un esmalte, que no forma parte de la presente invención, preparado según la composición:

SiO <sub>2</sub>	54,4%
ZrO <sub>2</sub>	3,3%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16,1%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,1%
Li <sub>2</sub> O	1,6%
Na <sub>2</sub> O	2,7%
K <sub>2</sub> O	0,9%
MgO	1,2%
CaO	0,2%

- 15 Con esta suspensión se esmaltaron baldosas cerámicas de pasta de gres porcelánico con un espesor de capa de 300 g/m<sup>2</sup>.

Asimismo, se prepararon dos tintas metálicas:

## 20 TINTA 1

Vehículo de base glicólica para tintas:	60%
Magnetita micronizada (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ):	40%

Una vez dispersada la magnetita en el vehículo de base glicólica, se molidó en un molino horizontal de microbolas hasta obtener una suspensión de tinta con un tamaño granulométrico con un valor D99 inferior a 700 nm.

## 25 TINTA 2

Ferrofluido con una concentración del 30% de magnetita con un tamaño medio de 10 nm dispersada en octano.

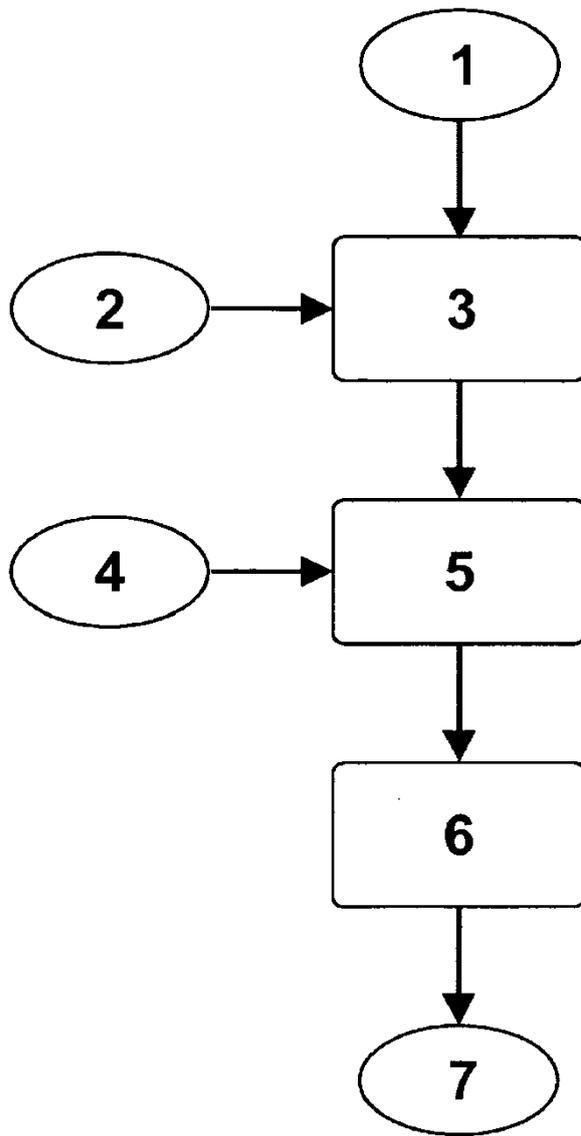
- 30 Finalmente se decoraron con estas tintas las baldosas esmaltadas empleando una impresora cerámica dotada de un cabezal XAAR1001 capaz de imprimir gotas de tamaños entre 6 y 42 pl.

Una vez decoradas las baldosas cerámicas, se cocieron a una temperatura de 1200°C en un horno cerámico convencional de rodillos con un ciclo de cocción de 60'.

- 35 Como resultado, se obtuvieron en ambos casos baldosas cerámicas en las que se apreciaba un claro efecto metálico a partir de un tamaño de gota de 30 pl.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por impresión por inyección de tinta, del tipo de los utilizados en la fabricación de baldosas y demás elementos cerámicos, caracterizado porque utiliza por separado un esmalte (2) con parte de los óxidos necesarios para la obtención del aspecto metálico comprendiendo Si y Al, y una tinta metálica (4) con la otra parte de óxidos necesarios, estando formada dicha tinta metálica (4) esencialmente por compuestos de hierro, siendo estos óxidos o sales, y en combinación con un esmalte (2) formado por óxidos de P - Si - Al - Li y opcionalmente óxidos de Na, K, Mg, Ca, o la tinta metálica (4) formada esencialmente por pigmentos de óxidos de Fe - P y en combinación con un esmalte (2) formado por óxidos de Si - Al - Li y opcionalmente óxidos de Na, K, Mg, Ca, o la tinta metálica (4) formada esencialmente por pigmentos de óxidos de Fe - P - Li y en combinación con un esmalte (2) formado por óxidos de Si - Al y opcionalmente óxidos de Li, Na, K, Mg, Ca, comprendiendo el procedimiento la realización de una primera fase de aplicación (3) del esmalte (2) sobre una base cerámica (1), caracterizado porque el esmalte (2) es blanco y presenta un acabado mate o brillo, para continuar con una segunda fase de impresión por inyección de tinta (5) de la tinta metálica (4) sobre la capa previamente depositada sobre la base cerámica (1) y causando una reacción entre el esmalte (2) y la tinta metálica (4) superpuesta que produce el efecto metálico, para terminar con una tercera fase de cocción (6).
- 20 2. Procedimiento de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por impresión por inyección de tinta, según la reivindicación 1, caracterizado porque la materia prima de óxido de hierro que se utiliza mayoritariamente para aportar el Fe a la tinta metálica (4) está seleccionada del grupo: hematites  $Fe_2O_3$ , óxido de hierro negro  $FeO$ , magnetita  $Fe_3O_4$ .
- 25 3. Procedimiento de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por impresión por inyección de tinta, según la reivindicación 2, caracterizado porque la materia prima de óxido de hierro que se emplea mayoritariamente para aportar el Fe a la tinta metálica (4) está en forma de suspensión de nanopartículas de óxidos de hierro o ferrofluido.
- 30 4. Procedimiento de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por impresión por inyección de tinta, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el esmalte (2) incorpora, en forma de óxidos, elementos seleccionados del grupo formado por Na, K, Mg, Ca.
- 35 5. Procedimiento de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por impresión por inyección de tinta, según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase de aplicación (3) del esmalte (2) sobre una base cerámica (1) se realiza mediante un proceso elegido de entre el grupo formado por: campana, aerógrafo, rotativa, disco o filera.
- 40 6. Procedimiento de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por impresión por inyección de tinta, según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase de impresión por inyección de tinta (5) de la tinta metálica (4) se realiza empleando un cabezal de inyección capaz de dejar un espesor entre  $6 \times 10^3 \mu m^3$  y  $200 \times 10^3 \mu m^3$  por gota.
- 45 7. Procedimiento de obtención de aspecto metálico sobre bases cerámicas por impresión por inyección de tinta, según la reivindicación 1, caracterizado porque la fase de cocción (6) se realiza a temperaturas entre 900 y 1300°C en ciclos de cocción de entre 0,5 y 24 h.



**Fig. 1**