

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 587**

51 Int. Cl.:

C07F 7/28	(2006.01)
C09D 11/02	(2014.01)
C08K 5/00	(2006.01)
C09D 11/033	(2014.01)
C09D 11/322	(2014.01)
C09D 11/38	(2014.01)
C09D 11/40	(2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2015 PCT/EP2015/066868**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2016 WO16012538**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2015 E 15753618 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 3172215**

54 Título: **Derivado orgánico de titanio y proceso para la preparación del mismo, tinta que contiene el derivado y método de impresión digital cerámica que usa la tinta**

30 Prioridad:

24.07.2014 IT MI20141350

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.07.2018

73 Titular/es:

**VIGNALI, GRAZIANO (100.0%)
Via Porrettana 210
40037 Sasso Marconi, IT**

72 Inventor/es:

**VIGNALI, GRAZIANO y
GUIZZARDI, FABRIZIO**

74 Agente/Representante:

RUO , Alessandro

ES 2 676 587 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

Derivado orgánico de titanio y proceso para la preparación del mismo, tinta que contiene el derivado y método de impresión digital cerámica que usa la tinta

5

Campo de la invención

[0001] El objeto de la presente invención es un derivado orgánico de titanio y un proceso de síntesis de dicho derivado, una tinta de impresión digital de cerámica que contiene dicho derivado orgánico de titanio y un método de impresión digital cerámica que hace uso de dicha tinta.

10

Antecedentes de la invención

[0002] En el campo de la cerámica, la tecnología de decoración por impresión digital, generalmente mediante el uso de impresoras de chorro de tinta, se ha establecido en la última década. La impresión digital ha permitido una notable mejora en las cualidades estéticas de los productos de cerámica, haciendo posible producir decoraciones con patrones extremadamente complejos, tal como, por ejemplo, azulejos de suelos o paredes que reproducen el aspecto de materiales naturales. Las tintas utilizadas en los dispositivos de impresión digitales generalmente consisten en un disolvente o una mezcla de disolventes y uno o más pigmentos finamente molidos dispersos en el disolvente. Aunque permiten producir decoraciones de superficie, estas tintas no son capaces de penetrar el material cerámico sobre el que se aplican, ya que contienen sólidos en suspensión, por tanto, la superficie decorada debe cubrirse con una capa protectora, generalmente un esmalte transparente (conocido como "cristalino" en el campo), para evitar la decoloración de la decoración debida al desgaste mecánico y el ataque por agentes atmosféricos tanto químicos como mecánicos. Esto hace imposible producir materiales cerámicos no esmaltados que utilicen este tipo de tintas. Pueden usarse tintas que contengan, además del disolvente, también compuestos orgánicos completamente solubles de metales cromóforos, para producir productos no esmaltados también coloreados dentro de la masa cerámica.

15

20

25

[0003] Estos metales cromóforos dan lugar al desarrollo de la coloración durante la calcinación de los artículos manufacturados coloreados. En los procesos de impresión digital el color deseado normalmente se obtiene mediante la mezcla sustractiva de los colores de las tintas que comprenden el conjunto de impresión. Cada conjunto de tintas, por tanto, solo será capaz de producir un cierto intervalo de colores (conocido como gama) que representa una porción más o menos amplia del espacio colorimétrico: cuanto más amplia es la gama producible con un conjunto de tintas dado, más tonos de colores se pueden obtener con ese conjunto. Para obtener una gama suficientemente amplia, un conjunto de tintas comprende generalmente una tinta que es capaz de desarrollar el color amarillo después de la calcinación.

30

35

[0004] Se conoce en el campo que pueden usarse soluciones colorantes que contienen compuestos solubles de cromo en combinación con compuestos solubles de Sb, Zn, Zr y/o Mn para obtener el color amarillo en un método de coloración de soportes cerámicos a los que se añade dióxido de titanio (documento EP 894081). Como alternativa, pueden usarse soluciones colorantes que contienen compuestos solubles de cromo en combinación con compuestos solubles de Sb y/o W y compuestos solubles de Ti, siendo dichas soluciones capaces de desarrollar después de la calcinación el color amarillo sobre materiales cerámicos no mezcladas con un aditivo de dióxido de titanio (documento EP 940379). Por tanto, la presencia simultánea de cromo, antimonio y titanio en la porción coloreada del material cerámico es un requisito esencial para el desarrollo del color amarillo después de la calcinación. El matiz y la saturación del amarillo obtenido dependerá en gran medida de la relación de cantidad de estos metales cromóforos en la porción coloreada de la suspensión cerámica.

40

45

[0005] La patente EP 1272574 describe un conjunto de tintas CMY para la impresión digital sobre cerámica esmaltada a base de disolventes orgánicos, en el que una de las tintas útiles para obtener el color amarillo contiene una mezcla de complejos solubles de antimonio y cromo y/o níquel, en combinación con una fuente de titanio. De acuerdo con una de las variantes descritas en esta patente, el titanio está presente en la tinta en forma de un compuesto soluble, preferentemente tetraisopropóxido de titanio (párrafo [0050]) o como un compuesto derivado de otro alcóxido (Ejemplo 4, párrafo [0075]). En el proceso de impresión, esta tinta puede aplicarse indistintamente a un esmalte convencional o a un esmalte mezclado con un aditivo al que se ha añadido dióxido de titanio para intensificar el desarrollo del color amarillo.

50

55

[0006] La solicitud de patente WO 2009/077579 describe un conjunto de tintas alternativo para la impresión por chorro de tinta en cerámica en el que el color amarillo se obtiene con una tinta (composición C2) que contiene un compuesto orgánico de titanio, además de un compuesto orgánico soluble de cromo o níquel en combinación con un compuesto orgánico soluble de tungsteno o de antimonio. En el caso de una tinta a base de disolvente orgánico, este compuesto orgánico de titanio es preferentemente titanio 2-etilhexanoato. El conjunto de tintas descrito se usa en un método de impresión digital sobre materiales cerámicos mezclado con dióxido de titanio y sílice amorfa como aditivos.

60

65

[0007] Aunque las tintas para obtener el color amarillo descritas en las patentes anteriores pueden usarse para la

impresión digital de cerámica, los derivados de titanio contenidos en estas tintas son extremadamente sensibles al agua y compuestos hidrolíticamente inestables y fácilmente dan lugar a precipitados en contacto con agua, que generalmente está presente con un contenido de aproximadamente el 5 % en peso en los azulejos de cerámica sin calcinar; puesto que estos azulejos tienen temperaturas entre la temperatura ambiente y 60-70 °C en el momento de la decoración, el agua contenida en los azulejos se evapora durante la impresión, asciende por los conductos de los cabezales de impresión desde los que se expulsan las tintas y entra en contacto con las propias tintas antes de que éstas se impriman, provocando la precipitación de las mismas dentro de los dispositivos de impresión. En consecuencia, el uso de las tintas descritas en las patentes anteriores conduce a la obstrucción frecuente de los inyectores del cabezal de impresión y a una reducción significativa de la capacidad de producción de líneas debido a la necesidad de realizar operaciones frecuentes de mantenimiento, limpieza y reemplazo de los mismos cabezales de impresión.

[0008] Se han conocido en el campo desde hace algún tiempo derivados de titanio poco sensibles al agua, tales como los descritos en las patentes US 2.643.262 y GB1586671.

[0009] La Patente de los EE.UU. 2.643.262 describe derivados orgánicos de titanio, denominados "titanatos de glicol", obtenibles a partir de la reacción de un alcóxido de titanio y un 1,3-diol en relaciones molares de titanio:diol variables entre 1:0,5 y 1:4. Estos derivados de titanio son generalmente monómeros complejos o polímeros y pueden utilizarse como adhesivos, tensioactivos y aditivos. En el Ejemplo 1, la patente ilustra la síntesis de un titanato de glicol haciendo reaccionar cantidades equimolares de tetraisopropóxido de titanio y 2-etil-1,3-hexanodiol, en presencia de n-heptano como disolvente.

[0010] La patente del Reino Unido 1586671 describe derivados de titanio análogos, para su uso como catalizadores de transesterificación, que pueden obtenerse haciendo reaccionar un alcóxido de titanio y un 1,3-diol en relaciones molares Ti:diol de entre 1:1 y 1:2. En la descripción de la preparación del catalizador J, se hacen reaccionar tetraisopropóxido de titanio y 2-etil-1,3-hexanodiol en cantidades equimolares en presencia de éter de petróleo como disolvente. Los derivados de titanio descritos en esta patente son insensibles a la humedad. Sin embargo, cuando se usan en una mezcla con compuestos orgánicos de cromo para la formulación de tintas para obtener el color amarillo en la impresión digital de cerámica, dichos derivados de titanio no siempre son compatibles con los compuestos orgánicos de cromo y también pueden formar mezclas hidrolíticamente inestables con estos. El documento JP 2009 286975 A y el documento JP 2007 169357 A desvelan compuestos orgánicos de titanio y su uso como aditivos de tinta.

[0011] Por tanto, existe una necesidad continua en el campo de proporcionar derivados orgánicos de titanio útiles para la preparación de tintas para impresión digital sobre materiales cerámicos que sean capaces de desarrollar el color amarillo durante la calcinación del material decorado y que sean completamente solubles en disolventes orgánicos, hidrolíticamente estables y compatibles con compuestos orgánicos de cromo y/o níquel.

[0012] Un objeto de la presente invención es proporcionar un derivado orgánico de titanio que tenga las características anteriormente citadas, así como proporcionar un proceso para la preparación de dicho derivado, una tinta de impresión digital de cerámica que contenga dicho derivado y un método de impresión digital sobre cerámica que haga uso de dicha tinta.

Sumario de la invención

[0013] Estos y otros objetos se han conseguido con la presente invención, que, en un primer aspecto de la misma se refiere a un proceso de producción para la preparación de un derivado orgánico de titanio que tenga las características requeridas de solubilidad, estabilidad hidrolítica y compatibilidad con derivados orgánicos de cromo y/o níquel, comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:

(i) mezcla de un compuesto orgánico y/o inorgánico de titanio (IV) y un 1,3-diol de fórmula:



en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre H y un radical alquilo C1-C6 lineal o ramificado, en una relación molar Ti:diol de entre 1:0,85 y 1:1,20, preferentemente de entre 1:0,95 y 1:1,05, en presencia de al menos un disolvente orgánico inmiscible con agua y posterior retirada de subproductos de reacción;

(ii) adición de agua a la mezcla de reacción en una relación molar $\text{H}_2\text{O}:\text{Ti} \geq 2$, preferentemente ≥ 3 , más preferentemente entre 5:1 y 3:1 y posterior retirada de agua sin reaccionar y subproductos de reacción;

(iii) maduración de la mezcla de reacción a una temperatura de 180-200 °C durante 16-50 horas.

[0014] En un segundo aspecto de la misma, la invención se refiere a un derivado de titanio obtenible mediante el proceso descrito anteriormente, que consiste en un polímero órgano-inorgánico que contiene titanio, caracterizado porque la fracción polimérica que tiene $\text{Log } M \geq 3$ tiene una distribución de peso molecular al menos bimodal y representa al menos el 70 % en peso del derivado.

[0015] El tercer aspecto de la invención se refiere a una tinta que contiene el derivado descrito anteriormente, que comprende:

- (A) el 6,0-12,0 %, preferentemente el 6,5-11,0 % en peso, de Ti en forma del derivado de titanio de la invención;
- (B) el 0,5-2,0 %, preferentemente el 0,8-1,2 % en peso, de Cr en forma de un compuesto orgánico de Cr (III) y/o el 1,0-3,0 % en peso de Ni en forma de un compuesto orgánico de Ni;
- (C) al menos un disolvente orgánico seleccionado entre hidrocarburos alifáticos saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, posiblemente halogenados, hidrocarburos aromáticos, éteres, éteres de glicol, ésteres, carbonatos y mezclas de los mismos.

[0016] Finalmente, en el cuarto aspecto de la misma, la invención se refiere a un método de impresión que usa la tinta descrita anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

[0017]

- Las Figuras 1, 2 y 4 informan de las curvas de distribución de los pesos moleculares de tres derivados de titanio diferentes de la invención;
- La Figura 3 informa del espectro de masas de un derivado de titanio de la invención; y
- La Figura 5 informa de la curva de distribución de peso molecular de un derivado de titanio de la técnica anterior.

Descripción detallada de la invención

[0018] En la descripción a continuación, todos los valores porcentuales que expresan el contenido de un componente en un compuesto o composición, o la concentración de un componente de una solución o una tinta, han de entenderse en peso a menos que se especifique lo contrario.

[0019] El primer aspecto de la invención se refiere a un proceso para la producción del derivado de titanio para su uso en la producción de tintas.

[0020] La etapa (i) del proceso de la invención proporciona la mezcla de un compuesto orgánico, inorgánico u órgano-inorgánico de Ti (IV) con un 1,3-diol de la fórmula presentada anteriormente [1]. Los compuestos inorgánicos de Ti (IV) que pueden usarse incluyen haluros de titanio (por ejemplo, tetracloruro de titanio o tetrabromuro de titanio), sulfato de titanio, hidróxido de titanio, etc. Los compuestos órgano-inorgánicos de Ti (IV) incluyen, por ejemplo, cloro-isopropil-titanato. Los compuestos orgánicos de Ti (IV) que pueden emplearse de forma útil incluyen oxititanatos tales como, por ejemplo, oxo-acetilacetato de titanio o, preferentemente, alcóxidos de titanio de fórmula $\text{Ti}(\text{OR})_4$, en la que R es un radical alquilo C1-C4 lineal o ramificado; son ejemplos de alcóxidos de titanio útiles para los fines de la invención tetrametóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, tetra-n-butóxido de titanio, tetra-terc-butóxido de titanio y, preferentemente, tetraisopropóxido de titanio (en lo sucesivo en el presente documento también denominado simplemente isopropóxido de titanio). El uso de estos alcóxidos de titanio como materias primas da lugar a la formación de alcoholes de bajo punto de ebullición como subproductos de reacción, que pueden retirarse fácilmente del medio de reacción mediante evaporación, lavado con agua o destilación.

[0021] Los 1,3-dioles de la fórmula [1] preferidos para conseguir el nuevo método son 1,3-butanodiol, 3-metil-1,3-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dibutil-1,3-propanodiol, 2,2-isobutil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-sec-butil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-butil-1,3-octanodiol y 1,3-nonanodiol. Se prefiere en particular el uso de 2-etil-1,3-hexanodiol.

[0022] El compuesto de Ti (IV) se mezcla con el 1,3-diol de la fórmula [1] en una relación molar de Ti:diol entre 1:0,85 y 1:1,20, es decir, entre una deficiencia molar del 15 % y un exceso molar del 20 % de diol con respecto a los moles de titanio. Dicha relación es preferentemente de entre 1:0,95 y 1:1,05. De acuerdo con la realización preferida del nuevo método, el alcóxido de titanio se hace reaccionar con el 1,3-diol de la fórmula [1] en una relación molar de Ti:diol 1:1,015, es decir, con un exceso igual al 1,5 % en moles de 1,3-diol con respecto a los moles de titanio.

[0023] La mezcla de los reactivos puede realizarse en diversas condiciones de presión y temperatura. Puesto que

la reacción entre el compuesto de Ti (IV) y el 1,3-diol es exotérmica, durante esta etapa del proceso, la temperatura de la mezcla de reacción aumenta en ausencia de ajuste de la temperatura externa.

5 **[0024]** Preferentemente, la temperatura de reacción se mantiene entre 50 y 75 °C, más preferentemente entre 60 °C y 70 °C, por medio de un baño termostático. Los reactivos pueden mezclarse entre sí en cualquier orden; para mejorar el control de la reacción exotérmica, sin embargo, es preferible mezclar el 1,3-diol con el disolvente de reacción y, posteriormente, añadir el compuesto de titanio con agitación y en porciones posteriores.

10 **[0025]** El proceso se realiza en un disolvente orgánico (o una mezcla de disolventes orgánicos) inmisible con agua e inerte con respecto a los reactivos, productos y subproductos que se desarrollan en el curso de la reacción. El disolvente se selecciona preferentemente entre los compuestos con punto de ebullición superior a 70 °C, que pertenecen a las siguientes clases: hidrocarburos alifáticos saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, posiblemente halogenados, hidrocarburos aromáticos, éteres, éteres de glicol y mezclas de los mismos. Son disolventes adecuados para los fines de la invención, por ejemplo: ciclohexano, n-heptano, n-octano, diversas
15 fracciones de destilados de petróleo (éteres de petróleo, trementina, naftas), o-xileno, m-xileno, p-xileno, decalina, dietilenglicol dibutil éter, 3,3'-metileno-bis(oximetileno)bis-heptano y mezclas de los mismos. Preferentemente, el disolvente en el que se realiza esta etapa es el mismo disolvente utilizado posteriormente para la preparación de la tinta de impresión digital; de esta manera, no hay necesidad de purificar el derivado de titanio a partir del disolvente después de la preparación de los mismos.

20 **[0026]** El disolvente utilizado en la etapa (i) se caracteriza además preferentemente por al menos una de las siguientes propiedades fisicoquímicas:

- 25 - viscosidad ≤ 5 cP, más preferentemente ≤ 3 cP, a 20 °C;
- punto de ebullición inicial ≥ 135 °C;
- punto de inflamación ≥ 100 °C en un recipiente sellado;
- tensión superficial a 20 °C entre 25 y 35 mN/m.

30 **[0027]** De acuerdo con una realización particularmente preferida, el disolvente utilizado es una mezcla de hidrocarburos alifáticos (nafta) cíclicos y/o acíclicos, lineales y/o ramificados, con un punto de ebullición inicial superior a 160 °C e incluso más preferentemente superior a 230 °C y un punto de inflamación superior a 100 °C. Se prefieren los disolventes o mezclas de disolventes con un punto de inflamación alto ya que su uso permite reducir los factores de riesgo presentes en la realización del proceso.

35 **[0028]** Después de la reacción entre el compuesto de partida de titanio y el 1,3-diol, la etapa (i) proporciona la retirada de los subproductos de reacción, que puede tener lugar por evaporación, por extracción con agua y posterior separación de las fases inmiscibles acuosa y orgánica o por destilación. En el caso en el que se haya utilizado un alcóxido de titanio en la etapa (i), al término de la exotermia debida a la mezcla de los reactivos, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura 5-10 °C superior a la temperatura de ebullición del alcohol que se
40 forma como subproducto de reacción de dicho alcóxido y el 1,3-diol. Por ejemplo, en el caso en el que se usa isopropóxido de titanio, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de al menos 87-90 °C, puesto que el alcohol isopropílico que se forma como subproducto tiene una temperatura de ebullición de aproximadamente 82 °C a presión atmosférica. El subproducto (alcohol) se retira del medio de reacción por destilación, al término de la cual, antes de pasar a la siguiente etapa, la mezcla de reacción se enfría a una temperatura de < 100 °C, preferentemente
45 ≤ 85 °C.

[0029] La etapa (i) generalmente tiene una duración de entre 30 y 300 minutos.

50 **[0030]** En el caso en el que se usa un compuesto inorgánico de titanio en esta etapa, los subproductos de la reacción incluyen, entre otros, ácidos inorgánicos; puesto que incluso unos pocos ppm de residuo de ácido inorgánico en la tinta pueden provocar problemas de corrosión a los cabezales de impresión digital, el uso de estos compuestos inorgánicos de Ti (IV) implica un alargamiento de la etapa (i) del proceso para la retirada completa de los subproductos de reacción; por tanto, se prefieren los compuestos orgánicos de Ti (IV) como reactivos de partida del proceso de la invención.

55 **[0031]** En la etapa (ii) del proceso de la invención, se añade agua en una relación molar de $H_2O:Ti \geq 2$, preferentemente ≥ 3 , más preferentemente en una relación molar entre 3:1 y 5:1, con agitación a la mezcla de reacción resultante de la etapa (i). El agua para su uso en el proceso tiene preferentemente una conductividad de menos de 9,0 $\mu S/cm$. La adición de agua puede tener lugar en una sola porción o, preferentemente, a través de
60 adiciones parciales subsiguientes para mantener el curso de la reacción exotérmica que tiene lugar en esta etapa con un mejor control. Se forma una suspensión agitable de color blanco después de añadir el agua. La retirada del agua sin reaccionar y de los subproductos de la mezcla de reacción puede tener lugar por sedimentación y separación de las fases inmiscibles acuosa y orgánica o por destilación. En el caso en el que se usan un compuesto orgánico de titanio y, en particular, un alcóxido en la etapa (i), la retirada de agua se realiza por destilación: al
65 término de la adición de agua, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura 5-10 °C superior a la temperatura de ebullición del alcohol que se forma como subproducto de reacción a partir del alcóxido de titanio, destilando los

subproductos de reacción y el agua sin reaccionar. De acuerdo con la realización preferida del método, la etapa (ii) tiene una duración de entre 3 y 8 horas. Al término de la etapa (ii), que es fácilmente identificable, puesto que se observa la interrupción de la destilación, la mezcla de reacción se presenta normalmente como un líquido de color amarillo ámbar viscoso.

5 **[0032]** En el caso en el que se use un compuesto inorgánico u órgano-inorgánico de titanio en la etapa (i), el agua sin reaccionar y los subproductos de reacción que son solubles en la fase acuosa se retiran del entorno de reacción a temperatura ambiente, por sedimentación y separación de las dos fases mutuamente inmiscibles.

10 **[0033]** Al término de la retirada del agua sin reaccionar y los subproductos, la mezcla de reacción resultante de la etapa (ii) se somete a la etapa de maduración (envejecimiento) (iii). Durante esta etapa, la mezcla de reacción se lleva a una temperatura de entre 170 y 200 °C, preferentemente de 180-190 °C y se mantiene a esta temperatura durante 16-50 horas, preferentemente durante 32-36 horas. Durante la etapa de maduración (iii) tienen lugar reacciones que conducen a la formación de agua, que se destila junto con cualesquier subproductos de reacción. Se ha observado que si la temperatura de la etapa de maduración (iii) se lleva por encima de 200 °C hay un deterioro de la estabilidad hidrolítica del derivado de titanio obtenible por el método.

15 **[0034]** Las etapas (i) a (iii) pueden realizarse de forma independiente, tanto en el aire como en un entorno inerte; todo el proceso se realiza preferentemente en una corriente de nitrógeno, con un caudal de la última de 3-15 l/min. De este modo se aceleran las operaciones de destilación y se incrementa el nivel de seguridad de todo el proceso. En el caso en el que la etapa de maduración se realiza en una corriente de nitrógeno, el peso de la cantidad de agua destilada puede ser inferior al peso de la cantidad destilada en las mismas condiciones de aplicación, pero en ausencia de una corriente de nitrógeno, debido al arrastre de una parte del destilado por el gas inerte.

20 **[0035]** Las etapas (i) a (iii) del procedimiento pueden realizarse de forma independiente tanto a presión atmosférica (aproximadamente 1013 mbar) como al vacío, generalmente a una presión de aproximadamente 250 mbar.

25 **[0036]** Al término de la etapa de maduración (iii) se obtiene una solución de color amarillo transparente a partir de la cual, después del secado, puede obtenerse el derivado orgánico de titanio objeto del segundo aspecto de la presente invención, en forma de un sólido pulverulento de color amarillo con un contenido de Ti (metal) entre el 20,0 y el 27,0 % en peso con respecto a la materia seca; usando el compuesto de Ti (IV) y el 1,3-diol en las relaciones preferidas en la etapa (i), dicho contenido de Ti es de entre el 22,0 y el 25,0 %.

30 **[0037]** En una realización preferida, el proceso de preparación del nuevo derivado de titanio se realiza en presencia de un disolvente que puede usarse para la preparación de la tinta de acuerdo con la invención. De acuerdo con esta realización preferida, la solución de color amarillo transparente obtenida al término de la etapa (iii) puede usarse directamente en la preparación de la tinta de impresión digital de acuerdo con la invención, que se describe a continuación en el presente documento, sin aislar el derivado de titanio contenido en la misma.

35 **[0038]** La mezcla obtenible a partir de esta realización preferida del proceso comprende:

(a) el 18,0-21,0 % en peso de Ti con respecto a la solución, en forma de Ti-diol obtenible a partir del método descrito anteriormente;

40 (b) al menos un disolvente orgánico inmiscible con agua seleccionado entre el grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, posiblemente halogenados, hidrocarburos aromáticos, éteres, éteres de glicol y mezclas de los mismos.

45 **[0039]** El derivado de titanio obtenible a partir del proceso descrito anteriormente se presenta como un polímero órgano-inorgánico que contiene titanio, caracterizado porque la fracción polimérica que tiene $\text{Log } M \geq 3$ tiene una distribución de peso molecular al menos bimodal y representa al menos el 70 % en peso del propio derivado. La distribución de peso molecular se define en el presente documento "al menos" bimodal puesto que, en todas las mediciones realizadas por los inventores sobre las muestras de la invención, son siempre claramente distinguibles dos picos principales, mientras que en algunos casos al menos uno de éstos parece estar formado por la convolución de dos o más picos que están muy cerca uno del otro, que podrían resolverse de una manera más evidente mediante la implementación de diferentes condiciones de medición. En estos casos, la curva que representa la distribución de peso molecular en forma logarítmica también tiene, además de un mínimo absoluto que divide los dos picos principales, uno o más mínimos relativos. Una situación de este tipo, por ejemplo, se ilustra en el gráfico de distribución de peso molecular presentado en la Figura 1, en el que el primer pico aproximadamente comprendido entre $3,4 < \text{Log } M < 3,8$ está formado por dos picos que en gran parte se solapan entre sí.

50 **[0040]** Los derivados de titanio de la invención son sorprendentemente estables a la hidrólisis, es decir, proporcionan resultados positivos en el ensayo de estabilidad hidrolítica que se describe a continuación y son compatibles con los derivados orgánicos de cromo solubles en disolventes orgánicos utilizados en la preparación de tintas de impresión digital de cerámica.

65

[0041] En la descripción a continuación, la concentración de los compuestos metálicos se expresa como un porcentaje en peso del metal con respecto al peso total de la tinta, a menos que se indique lo contrario.

[0042] Dichos nuevos derivados de titanio, por tanto, pueden emplearse de forma útil en la preparación de una tinta de impresión digital de cerámica, objeto del tercer aspecto de la invención, que comprende los siguientes componentes:

- (A) el 6,0-12,0 %, preferentemente el 6,5-11,0 % en peso, de Ti en forma del derivado de titanio de la invención;
- (B) el 0,5-2,0 %, preferentemente el 0,8-1,2 % en peso de Cr en forma de un compuesto orgánico de Cr (III) y/o el 1,0-3,0 % en peso de Ni en forma de un compuesto orgánico de Ni;
- (C) al menos un disolvente orgánico seleccionado entre hidrocarburos alifáticos saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, posiblemente halogenados, hidrocarburos aromáticos, éteres, éteres de glicol, ésteres, carbonatos y mezclas de los mismos.

[0043] La tinta de acuerdo con la invención comprende como componente (A) el derivado de titanio de acuerdo con la invención como se ha descrito anteriormente y como componente (B) un compuesto orgánico de Cr (III) y/o un compuesto orgánico de Ni, seleccionándose dichos compuestos orgánicos, preferentemente, entre sales y/o complejos de Cr (III) y/o Ni con ácidos monocarboxílicos C5-C18 alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados y mezclas de los mismos. Se prefieren en particular para la preparación de la tinta de la invención neodecanoato de cromo, 2-etilhexanoato de cromo y mezclas de los mismos y/o 2-etil hexanoato de níquel, neodecanoato de níquel y mezclas de los mismos. Dichos derivados de cromo y/o níquel están disponibles en el mercado o pueden obtenerse fácilmente haciendo reaccionar un derivado de cromo y/o níquel de bajo peso molecular (acetato de cromo o acetato de níquel, por ejemplo) y un ácido monocarboxílico C5-C18 correspondiente, en presencia de un disolvente adecuado.

[0044] Preferentemente, en la tinta de la invención, la relación de peso de Ti a Cr es de entre 13:1 y 5:1, más preferentemente de entre 10:1 y 7:1.

[0045] El componente (C) de la tinta de acuerdo con la invención es un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos seleccionados entre hidrocarburos alifáticos saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, posiblemente halogenados, hidrocarburos aromáticos, éteres, éteres de glicol, ésteres y carbonatos. El componente (C) se selecciona entre n-octano, destilados de petróleo C10-C20 lineales, ramificados y/o cíclicos, trementina, éter de petróleo, o-xileno, m-xileno, p-xileno, dietilenglicol dibutil éter, tripropilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monobutil éter, trietilenglicol monobutil éter, carbonato de dibutilo, miristato de isopropilo, adipato de dioctilo, 3,3'-metilenobis(oximetileno)bis-heptano, acetato de dietilenglicol n-butil éter, ésteres metílicos de ácido graso C18 insaturado y C16-C18 saturado y mezclas de los mismos. Estos disolventes están disponibles habitualmente en el mercado.

[0046] El componente (C) de la tinta de acuerdo con la invención también tiene preferentemente al menos una de las siguientes propiedades fisicoquímicas:

- es inmiscible con agua;
- viscosidad ≤ 5 cP, más preferentemente ≤ 3 cP, a 20 °C;
- punto de ebullición inicial ≥ 135 °C;
- punto de inflamación > 100 °C (recipiente sellado);
- tensión superficial a 20 °C entre 25 y 35 mN/m.

[0047] De acuerdo con una variante particularmente preferida, el componente (C) consiste en una mezcla de hidrocarburos C15-C20 lineales, ramificados y/o cíclicos, con un punto de ebullición inicial superior a 160 °C, incluso más preferentemente superior a 230 °C y un punto de inflamación superior a 100 °C.

[0048] De acuerdo con una variante de la invención, la tinta comprende adicionalmente un cuarto componente (D), que consiste en Sb en forma de trifenilantimonio, en una cantidad de manera que la cantidad del metal representa entre el 6,0 y el 9,0 % en peso, preferentemente el 7,8-8,5 % de la tinta.

[0049] La presencia del componente (D) en la tinta de acuerdo con la invención provoca una variación en el tono del color producida como resultado de la calcinación del material decorado, que cambia hacia un matiz amarillo anaranjado.

[0050] La tinta de acuerdo con la invención posee preferentemente una o más de las siguientes propiedades fisicoquímicas:

- viscosidad medida a la temperatura de eyección de la impresora de acuerdo con el método que se describe a continuación entre 8,0 y 20,0 mPa·s, preferentemente entre 9,0 y 18,0 mPa·s, más preferentemente entre 11,0 y 16,0 mPa·s;
- tensión superficial a 20 °C de entre 25 y 35 mN/m.

[0051] La viscosidad de la tinta medida a la temperatura de eyección de la impresora dentro del intervalo indicado anteriormente es un parámetro particularmente relevante con el fin de que sea susceptible de usarse la tinta de acuerdo con la invención en las impresoras digitales que están actualmente en el mercado.

5 **[0052]** La tinta de la invención también puede contener hasta un máximo del 10 % en peso del 1,3-diol de partida, que no puede separarse fácilmente del producto de reacción.

10 **[0053]** Cantidades más altas deben retirarse, en cualquier caso, ya que se ha observado que cantidades mayores al 10 % en peso de 1,3-diol en la tinta de la invención provocan un aumento inaceptable de la viscosidad de la propia tinta. En caso de presencia de 1,3-diol, los porcentajes presentados anteriormente de los componentes (A) y (B) se mantienen en la tinta de la invención, disminuyendo de este modo la cantidad de disolvente (C).

15 **[0054]** En el cuarto y último aspecto de la misma, la invención se refiere a un método de decoración de materiales cerámicos por medio de impresión digital que comprende el uso de la tinta descrita anteriormente.

[0055] Dicho método comprende preferentemente las siguientes etapas operativas:

- 20 (a) preparación de un material cerámico mezclado con un aditivo, comprendiendo dicho material de dióxido de titanio (TiO_2) y/o trióxido de antimonio (Sb_2O_3);
 (b) aplicación de la tinta de la invención por medio de impresión digital sobre el material cerámico resultante de la etapa (a);
 (c) horneado del material cerámico resultante de la etapa (b) a una temperatura de entre 900 °C y 1300 °C.

25 **[0056]** La etapa (a) del método proporciona la preparación de un material cerámico mezclado con un aditivo, comprendiendo dicho material cerámico los siguientes componentes:

- 30 (1) dióxido de titanio en una cantidad preferentemente entre el 0,05 y el 0,70 % en peso, más preferentemente entre el 0,10 y el 0,30 % y/o trióxido de antimonio en una cantidad entre el 0,10 y el 2,00 %, preferentemente entre el 0,20 y el 1,00 %; y
 (2) una mezcla de materias primas cerámicas en una cantidad preferentemente entre el 98,00 y el 99,95 %.

[0057] Los porcentajes indicados anteriormente se refieren al peso del material cerámico seco.

35 **[0058]** El dióxido de titanio utilizado como componente (1) en el método de decoración puede estar indiferentemente en forma de rutilo, anatasa o mezclas de los mismos. Las materias primas cerámicas en su estado natural normalmente contienen TiO_2 , generalmente en una cantidad inferior al 0,5 % en peso. Los porcentajes presentados anteriormente de componente (1) se refieren a la cantidad de dióxido de titanio añadida intencionalmente a la suspensión cerámica y que está en exceso con respecto al TiO_2 presente naturalmente en las materias primas cerámicas utilizadas. De acuerdo con una variante preferida de la invención, el material cerámico se
 40 mezcla con un aditivo que comprende dióxido de titanio en combinación con trióxido de antimonio.

[0059] El componente (2) consiste en una mezcla de materias primas cerámicas, tales como, por ejemplo, arcilla, caolín, feldespato, arena, etc., cuya composición varía dependiendo del tipo de material cerámico que se ha de producir.
 45

[0060] La etapa (a) puede realizarse siguiendo diferentes modos de funcionamiento.

50 **[0061]** De acuerdo con una primera posibilidad, se mezclan dióxido de titanio y/o trióxido de antimonio con las materias primas cerámicas antes de la formación del material cerámico, simultáneamente o secuencialmente en cualquier orden. De acuerdo con esta primera variante, pueden añadirse dióxido de titanio y trióxido de antimonio en las proporciones correctas a toda la cantidad de materias primas cerámicas que constituyen el material que se ha de decorar, de acuerdo con el modo denominado "de cuerpo completo". Como alternativa, puede aplicarse un material cerámico mezclado con un aditivo, que comprende los componentes (1) y (2) en los porcentajes presentados anteriormente, sobre la superficie del material cerámico que se ha de decorar por medio de la técnica de "doble
 55 carga".

[0062] Puede mezclarse dióxido de titanio y/o trióxido de antimonio con las materias primas cerámicas corriente arriba del ciclo de procesamiento completo, es decir, con las materias primas cerámicas secas antes de la molienda; como alternativa, los aditivos (componente (1)) pueden suspenderse en agua y añadirse a la suspensión acuosa de materias primas cerámicas (2) (deslizamiento) descargadas del molino de molienda. Los modos de funcionamiento "de cuerpo completo" y "de doble carga" se usan generalmente para la producción de productos que deben pulirse después de la calcinación, hasta una profundidad de hasta 3 mm, para obtener superficies coloreadas con efecto de espejo.
 60

65 **[0063]** Como alternativa y preferentemente, la etapa (a) se realiza mediante la aplicación de una suspensión acuosa que comprende entre el 50,0 % y el 70,0 % en peso de material cerámico mezclado con un aditivo que tiene

la composición presentada anteriormente y entre el 30,0 % y el 50,0 % en peso de agua, sobre la superficie de la materia prima cerámica preformada que se ha de decorar (color verde). La aplicación de la suspensión acuosa sobre el material cerámico que se ha de decorar puede tener lugar mediante pulverización, normalmente en cabinas sin aire o por deposición de una capa uniforme de suspensión, usando, por ejemplo, el sistema Vela® de Eurotecnica –
 5 Ceramic Engineering Division (Sassuolo, MO) o aplicación de campana. Dicha suspensión se aplica en una cantidad de entre 200 y 1000 g/m², preferentemente de entre 400 y 900 g/m². Esta variante del método es útil para la producción de objetos cerámicos, que, después de la calcinación, no se someten a procesamiento posterior de la superficie o a la producción de materiales que se pulen después de la calcinación, es decir, materiales cerámicos cuya superficie se erosiona con muelas abrasivas, retirando un espesor de superficie de entre 10 y 200 µm. Cuando
 10 el método se realiza de acuerdo con esta variante, un engobe que consiste en una suspensión acuosa de materias primas cerámicas se aplica opcionalmente entre la materia prima cerámica y la capa de material cerámico mezclado con un aditivo. La capa de engobe, de varios micrómetros de grosor, tiene la función de mejorar la adhesión del material cerámico mezclado con un aditivo al soporte y, en algunos casos, de hacer que la superficie sea de color más blanco.

15 **[0064]** Antes de la etapa de decoración (b) posterior, el material cerámico obtenido de este modo puede secarse a temperaturas inferiores a 100 °C para retirar el agua en exceso presente en el material formado y, posteriormente, enfriarse. Sin embargo, durante la etapa de decoración, el material cerámico mezclado con un aditivo tiene generalmente una temperatura que puede alcanzar los 70 °C.

20 **[0065]** En la etapa (b), el material cerámico mezclado con un aditivo resultante de la etapa (a) se decora por medio de impresión digital, preferentemente de impresión por chorro de tinta.

25 **[0066]** Los inventores han observado que se obtienen rendimientos óptimos con la tinta de la invención cuando la temperatura del material cerámico mezclado con un aditivo sometido a decoración es ≤ 50 °C, preferentemente ≤ 35 °C. Durante esta etapa la tinta de la invención puede aplicarse sobre el material cerámico mezclado con un aditivo en cantidades variables, dependiendo del tipo de decoración que se ha de producir y de la capacidad del material cerámico que ha de absorber la tinta. La cantidad aplicada está generalmente entre 2 y 80 g/m² de superficie coloreada, preferentemente entre 5 y 60 g/m², incluso más preferentemente entre 10 y 40 g/m².

30 **[0067]** Un compuesto orgánico seleccionado entre hidrocarburos alifáticos saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, posiblemente halogenados, hidrocarburos aromáticos, éteres, éteres de glicol, ésteres, ácidos monocarboxílicos C5-C18 lineales o ramificados y mezclas de los mismos, puede aplicarse sobre la superficie decorada del material cerámico mezclado con un aditivo por medio de impresión digital, serigrafía con
 35 rodillo grabado o pulverización, entre las etapas de decoración y calcinación. Dicho compuesto se selecciona preferentemente entre destilados de petróleo C10-C20 lineales, ramificados y/o cíclicos, dietilenglicol, propilenglicol, polipropilenglicol, dietilenglicol dibutil éter, tripropilenglicol metil éter, dipropilenglicol metil éter, tripropilenglicol monobutil éter, trietilenglicol monobutil éter, ésteres metílicos de ácido carboxílico C18-C24 saturados e insaturados, ácido neodecanoico, ácido 2-etilhexanoico y mezclas de los mismos. Una mezcla que comprende al menos uno de
 40 los compuestos orgánicos indicados anteriormente y uno o más aditivos técnicos de diversos tipos, tales como tensioactivos, agentes dispersantes, antiespumantes, etc., también puede usarse para realizar esta etapa. Preferentemente, dichos compuestos orgánicos o mezcla se aplican en una cantidad de entre 10 y 300 g por m² de superficie tratada; el aumento de esta cantidad aumenta la profundidad de penetración de la tinta en el interior del material cerámico. Las cantidades presentadas anteriormente permiten que se obtenga una profundidad de
 45 penetración de entre 100 y 2000 µm.

50 **[0068]** El material cerámico decorado se cuece posteriormente en la etapa (c) a una temperatura de entre 900 y 1300 °C. El ciclo de calcinación, es decir, la temperatura y el tiempo de calcinación, dependen del tipo de material cerámico que se ha de producir. Normalmente, el ciclo de calcinación del material cerámico mezclado con un aditivo puede variar ligeramente con respecto al ciclo de calcinación del mismo material no mezclado con un aditivo, en particular en lo que se refiere a la temperatura de calcinación máxima. La temperatura de calcinación máxima está generalmente en un intervalo de ± 20 °C con respecto a la temperatura de calcinación máxima utilizada para el mismo material cerámico no mezclado con un aditivo (ciclo de calcinación convencional). Basándose en su
 55 conocimiento de la técnica, un experto en la materia es capaz de hacer los cambios necesarios al ciclo de calcinación convencional de un material cerámico específico para hacerlo adecuado para la calcinación del material cerámico mezclado con un aditivo.

60 **[0069]** Puesto que, con el fin de obtener los diferentes tonos de color por medio de impresión digital, se necesita una mezcla de colores que constituya el conjunto de tintas de impresión, de acuerdo con una variante preferida del método, la etapa (b) se implementa mediante la aplicación de un conjunto de tintas que comprende la tinta de acuerdo con la invención descrita anteriormente sobre el material cerámico que se ha de decorar. Pueden emplearse de forma útil como tintas que son parte del conjunto tintas conocidas en el campo, tales como las tintas que se describen en la patente EP 1272574, que son útiles para la obtención del color cian, magenta y negro, o las tintas a base de disolventes que se describen en la solicitud de patente WO 2009/077579.

65 **[0070]** De acuerdo con una variante particularmente preferida, el método de decoración comprende las siguientes

etapas operativas:

(a1) preparación de un material cerámico mezclado con un aditivo que comprende dióxido de titanio y/o trióxido de antimonio y sílice amorfa;

5 (b1) aplicación, por medio de impresión digital por chorro de tinta sobre el material cerámico resultante de la etapa (a1), de un conjunto de tintas que comprende:

- la tinta de la invención (11);
- una tinta (12) que comprende un disolvente orgánico y al menos un compuesto orgánico de cobalto;
- 10 - una tinta (13) que comprende un disolvente orgánico y al menos un compuesto orgánico de hierro;

(c) calcinación del material cerámico resultante de la etapa (b1) a una temperatura de entre 900 °C y 1300 °C.

15 **[0071]** La etapa (a1) del método comprende la preparación de un material cerámico, mezclado con un aditivo, que comprende preferentemente los siguientes componentes:

(1) TiO_2 en una cantidad de entre el 0,05 y el 0,70 % en peso, preferentemente entre el 0,10 y el 0,30 % y/o Sb_2O_3 en una cantidad de entre el 0,10 y el 2,00 %, preferentemente entre el 0,20 y el 1,00 %;

20 (2) una mezcla de materias primas cerámicas en una cantidad comprendida entre el 88,00 y el 99,45 % en peso; y

(3) sílice amorfa en una cantidad de entre el 0,50 y el 10,00 % en peso, más preferentemente de entre el 2,00 y el 7,00 %.

25 **[0072]** Los porcentajes indicados anteriormente se refieren al peso del material cerámico seco.

30 **[0073]** La sílice amorfa utilizada como componente (3) se selecciona entre sílice precipitada, gel de sílice y mezclas de los mismos y se caracteriza por un área de superficie activa $S \geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$, en la que dicha superficie activa se define por la fórmula $S = A \times Gr$, en la que Gr es la fracción granulométrica de entre 5 y 60 μm para la sílice precipitada y de entre 1 y 60 micrómetros para el gel de sílice y A es el área de la superficie de la sílice en m^2/g medida por medio del método B.E.T. El tamaño de partícula de la sílice es el obtenido usando un granulómetro con detector de difracción de láser de acuerdo con lo previsto por la norma ISO 13320-1 (1999), provisto de muestreador en húmedo. Las muestras de sílice normalmente se tratan antes del análisis (por ejemplo, por agitación, tratamiento con ultrasonidos o la adición de tensioactivos) con el fin de obtener una dispersión estable de las partículas en el disolvente utilizado para el ensayo (generalmente agua). Estos tratamientos rompen las estructuras terciarias lábiles (agregados) y el tamaño de partícula medido corresponde al de las partículas secundarias estables (aglomerados).

40 **[0074]** Se describen en detalle características adicionales de la sílice amorfa adecuada para la realización del método en la solicitud de patente WO 2005/063650 A2. Si la sílice amorfa se mezcla con los componentes (1) y (2) antes de la molienda, dicha sílice amorfa puede tener un tamaño de partícula inicial superior a 60 μm y un área de superficie activa inferior a 100 m^2/g . Cuando la sílice amorfa se añade a los componentes (1) y (2) corriente abajo del proceso de molienda, dicha sílice amorfa tiene preferentemente un tamaño de partícula inicial de entre 5 y 60 μm para la sílice precipitada y de entre 1 y 60 μm para el gel de sílice.

45 **[0075]** De acuerdo con una variante particularmente preferida de la invención, el material cerámico mezclado con un aditivo comprende dióxido de titanio en combinación con trióxido de antimonio y sílice amorfa.

50 **[0076]** La etapa (b1) se realiza mediante la aplicación por medio de una impresora digital, preferentemente una impresora de chorro de tinta, un conjunto de tintas que comprende, además de la tinta de acuerdo con la invención descrita anteriormente, una tinta (12) que comprende un disolvente orgánico y al menos un compuesto orgánico de cobalto y una tinta (13) que comprende un disolvente orgánico y al menos un compuesto orgánico de hierro. De acuerdo con una variante adicional del método, el conjunto de tintas útil para realizar la etapa (b1) comprende adicionalmente una cuarta tinta (14) que comprende un disolvente orgánico y al menos un compuesto orgánico de cobalto en combinación con al menos un compuesto orgánico de hierro. Los compuestos orgánicos útiles para la preparación de tintas (12) a (14) se seleccionan preferentemente entre sales y/o complejos metálicos de los metales cromóforos indicados anteriormente con ácidos monocarboxílicos C5-C18 alifáticos o aromáticos, lineales o ramificados, y mezclas de los mismos. Se prefieren en particular para la preparación de las tintas (12) y (14) 2-etil hexanoato de cobalto, neodecanoato de cobalto, laurato de cobalto, estearato de cobalto, benzoato de cobalto, oleato de cobalto, iso-nonanoato de cobalto y mezclas de los mismos. Se prefieren en particular para la preparación de las tintas (13) y (14) 2-etil hexanoato de hierro, neodecanoato de hierro, laurato de hierro, estearato de hierro, iso-nonanoato de hierro, benzoato de hierro y mezclas de los mismos. Dichas tintas contienen preferentemente:

(12) Co en una cantidad de entre el 4,0 y el 9,5 % en peso, preferentemente de entre el 7,5 y el 9,0 %;

(13) Fe en una cantidad de entre el 1,5 y el 7,5 % en peso, preferentemente de entre el 6,0 y el 7,0 %;

65 (14) Fe en una cantidad de entre el 2,0 y el 7,0 % en peso y Co en una cantidad de entre el 1,0 y el 5,0 % en peso; preferentemente Fe en una cantidad de entre el 3,0 y el 5,0 % en peso y Co en una cantidad de entre el 1,5 y el 4,0 % en peso.

[0077] Además, las tintas (12), (13) y (14) pueden contener pequeñas trazas de sales orgánicas y/o complejos de otros metales cromóforos para modificar sus coordenadas $L^*a^*b^*$.

[0078] Los disolventes útiles para la preparación de las tintas (12) a (14) se seleccionan preferentemente entre: hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, éteres, ésteres, cetonas, glicoles, hidrocarburos halogenados y mezclas de los mismos. Son hidrocarburos aromáticos adecuados, por ejemplo, tolueno, xilenos, terpenos y destilados de petróleo aromáticos. De los hidrocarburos alifáticos, son preferibles hidrocarburos alifáticos cíclicos o acíclicos, saturados, tales como octano y diversas fracciones de destilados de petróleo (por ejemplo, naftas, etc.). De los éteres utilizables como disolventes pueden citarse, por ejemplo, dibutil éter, dialcoxietanos y alcoxi etanoles (por ejemplo, 2-metoxietanol), dietilenglicol dibutil éter, tripropilenglicol metil éter, dipropilenglicol metil éter, tripropilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monoetil éter, trietilenglicol monobutil éter. Entre los ésteres útiles como disolventes están, por ejemplo, acetato de n-butilo y lactato de etilo. De las cetonas utilizables como disolventes pueden citarse, por ejemplo, metil isobutil cetona y ciclohexanona. De los glicoles utilizables como disolventes en las tintas descritas anteriormente, se prefieren glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol.

[0079] La preparación de compuestos orgánicos útiles para la preparación de las tintas (12) y (14), así como la preparación de las propias tintas, se describen en la solicitud de patente WO 2009/077579 A1.

[0080] Se presentan a continuación algunos ejemplos no limitantes de la realización de la presente invención.

Ejemplos

[0081] Las propiedades fisicoquímicas se determinan de acuerdo con los siguientes métodos.

[0082] Pesos moleculares: los pesos moleculares absolutos, la distribución del peso molecular y los promedios estadísticos (P_n , P_m) se miden usando la técnica de CPG (cromatografía de permeación en gel) por medio de un cromatógrafo equipado con una bomba isocrática Knauer K501 y tres detectores: un detector de luz difusa, un viscosímetro diferencial Viscotek TD270 y un detector de índice de refracción Knauer Mod. 2300. Los pesos moleculares absolutos y la distribución de peso molecular se determinan por medio del detector de luz difusa (mediciones a 90° y 7° con respecto al rayo incidente). El área del pico cromatográfico se determina usando el detector de índice de refracción. La fase estacionaria consiste en dos columnas de lecho mixto conectadas en serie: una primera columna D Mixta (longitud 300 mm, diámetro 7,8 mm, tamaño de partícula promedio $5 \mu\text{m}$) Resipor PL (Polymer Laboratory Ltd) y una segunda columna G2550H (longitud 300 mm, diámetro 7,8 mm, tamaño de partícula promedio $5 \mu\text{m}$) de Gel (Mixta E) Tosoh TSK. Los termostatos de las columnas se fijan a 35°C . Se usa THF de calidad HPLC con un flujo de 1 ml/min como etapa móvil. La obtención y el procesamiento de los datos analíticos proporcionados por los tres detectores son gestionados por el software Omnisec 4.6 (Viscotek), presuponiendo como valor de concentración el valor presentado en las tablas que resumen los resultados de los ejemplos y $dn/dc = 0,0704 \text{ ml/g}$. El valor de Recuperación presentado en las tablas a continuación representa la fracción en peso de la muestra inyectada para la que se ha determinado la distribución de peso molecular. Solo la fracción de muestra con $5 \geq \text{Log } M \geq 3$ se tiene en cuenta para la determinación de la Recuperación.

[0083] Como parte de las medidas dirigidas a obtener los parámetros de peso molecular, también se obtiene el valor de **viscosidad intrínseca** (V_I) de las muestras sometidas a ensayo, como resultado directo de la medición del viscosímetro diferencial Viscotek TD270.

[0084] Contenido de Ti: para esta determinación, una cápsula de porcelana se lleva a un peso constante por secado en estufa a 50°C . Se pesan con precisión aproximadamente 3,0 g de la muestra en la cápsula de porcelana. La cápsula se coloca en una estufa ventilada durante 24 horas a 180°C y después se calienta en un horno de mufla en las siguientes condiciones: velocidad constante de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatura máxima de 1000°C , tiempo de residencia a la temperatura máxima de 5 min. Después, el horno de mufla se enfría a 200°C en aproximadamente 8 horas. Al término del ciclo de calentamiento, la cápsula se coloca en el secador en el que se completa el enfriamiento a temperatura ambiente. La cápsula se pesa y el peso del residuo (R) se determina restando el peso de tara. El peso del Ti en el residuo se obtiene multiplicando el peso del residuo (R) por 0,5993 (fracción en peso de Ti en el TiO_2 , que se obtiene de la calcinación en el horno de mufla). El porcentaje de Ti en las muestras se determina dividiendo el peso del Ti en el residuo por el peso inicial de la muestra y multiplicando por 100.

[0085] Contenido de 1,3-diol en la tinta: el análisis se realiza por espectrofotometría de IR con un instrumento Thermo Nicolet Avatar 330 en modo ATR (ZnSe cristalino), con una resolución de $0,48 \text{ cm}^{-1}$, promediando 80 espectros y con una velocidad de movimiento del espejo interferómetro de $0,42 \text{ cm/s}$. El proceso de normalización y sustracción del valor basal se realiza en cada espectro antes de cualquier procesamiento adicional de los datos, usando el software de recogida de datos EZ OMNISC 6.2. La cantidad de 1,3-diol en la tinta se determina midiendo la altura (absorbancia neta) del pico a 3350 cm^{-1} , usando la siguiente curva de calibración:

$$y = 0,0119x + 0,0107 \quad (R^2 = 0,989)$$

en la que:

y = absorbancia neta; y
x = % en peso de diol

5

[0086] Viscosidad: la viscosidad se mide usando un reómetro CS10 Bohlin (Malvern) en la configuración C25 DIN 53019 de cilindro de titanio/*cup-and-bob* de acero inoxidable; patrón de calibración de PSL aceite de PSL Rheotek con una viscosidad a 40 °C = 14,23 cP.

10 **[0087]** Antes de realizar una medición, la calibración del instrumento se comprueba usando un patrón con una viscosidad conocida, a la temperatura de referencia del patrón. El factor de corrección "f" que se ha de aplicar a la viscosidad analítica de referencia se determina de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$f = \text{visc. TS} / \text{visc. MS}$$

15

en la que "visc. TS" = viscosidad del patrón y "visc. MS" = viscosidad de la muestra analizada.

20 **[0088]** El final de recorrido del instrumento se sitúa a 0,150 mm; después se cargan 20 ml de la solución que se ha de analizar en el reómetro, mientras se retira el exceso. La muestra que se ha de analizar se fija mediante termostato a la temperatura a la que la medición se ha de realizar (+/- 0,1 °C). Cuando se alcanza el equilibrio térmico, se realiza una precizalla a 300 1/s de 30 s de duración seguida de un período de reposo de 10 s. La medición se realiza mediante la obtención de los datos de viscosidad con una cizalla de 50 1/s, durante 300 s, con la adquisición de 1 dato/s. La medición se repite 2 veces. Para cada muestra, el valor promedio de viscosidad de los últimos 6 datos de la segunda medición, multiplicado por el factor de corrección "f", se adopta como valor de viscosidad.

25

30 **[0089] Tensión superficial:** la tensión superficial de las muestras se mide por medio de un tensiómetro de presión de burbuja modelo Sinterface BPA-1S equipado con un capilar Sinterface de acero inoxidable que tiene las siguientes características: radio = 0,130 mm; coeficiente de calibración = 0,794; volumen de burbuja de referencia = 6,40; tiempo muerto de referencia = 48 ms; profundidad de inmersión = 5 mm. Después de realizar el procedimiento de autocalibración del instrumento, se mide la tensión superficial del disolvente de referencia (tripropilenglicol n-butyl éter, TPnB, CAS: 55934-93-5 - proveedor Sigma Aldrich Cod. 484229; tensión superficial de 29,7 mN/m a 25 °C). El disolvente de referencia se coloca en un vaso de precipitados con termostato a 25 °C en el que se sumerge el capilar. El valor de viscosidad (expresado en cSt) y el valor de densidad (expresado en g/cm³) relativos a la muestra que se ha de analizar se introducen en el instrumento. La medición de la tensión superficial se realiza en el intervalo de tiempo de vida entre 0,01 y 30 s, para un tiempo de medición de 30 min. Se observa el valor de tensión superficial del disolvente de referencia 1 s (1 Hz), $TS_{\text{TPnB de ref a 25C}}$.

35

40 **[0090]** La tensión superficial de la muestra que se ha de analizar se mide posteriormente y se observa el dato a 1 s (1 Hz) de la muestra, $TS_{\text{muestra no correcta}}$.

40

[0091] El valor de tensión superficial de la muestra se determina por la relación:

$$TS_{\text{muestra}} = \frac{TS_{\text{muestra no correcta}}}{TS_{\text{TPnB de ref a 25C}}} \times 29,7$$

45

[0092] Densidad: la medición de la densidad se realiza usando un densitómetro portátil DMA 35N Anton Paar, fijando la temperatura de la muestra con termostato a 25 °C. Cada muestra se analiza tres veces, adoptando el promedio de los tres valores como resultado.

50 **[0093] Espectrometría de masas:** espectrómetro de MALDI-TOF/TOF Applied Biosystems 4800 Plus. Se usó un láser de Nd:YAG con $\lambda = 335$ nm pulsado a 200 Hz para la desorción de la muestra. Modo de funcionamiento: Reflectrón. Método de obtención: iones positivos. Ventana espectral obtenida: 300-4000 m/z. Cada espectro se promedia con más de 2000 obtenciones. Los espectros se obtienen en muestras sólidas, usando ditranol como matriz. El ditranol dispersado en ciclohexano se deposita sobre la placa portamuestras; después de la evaporación del disolvente, la muestra disuelta en ciclohexano se deposita sobre la matriz.

55

[0094] Conductividad: la conductividad se mide con un medidor de conductividad WTW InoLab Cond 720 con un electrodo LR325/01 (constante de célula 0,1 cm⁻¹), usando una solución de calibración con una conductividad de 0,9 $\mu\text{S/cm}$ a 20 °C (Hamilton) como patrón de calibración para el instrumento. Con el fin de realizar la medición, la temperatura de la muestra se ajusta con termostato a 20 ± 0,2 °C.

60

[0095] Estabilidad a la hidrólisis: para esta evaluación, se mezclan 6 g de tinta vigorosamente en un tubo de

ensayo de vidrio con 1 g de agua desmineralizada. La mezcla se filtra al vacío con un aparato de filtro Millipore equipado con filtros de 5 micrómetros para retirar cualquier impureza sólida. Posteriormente, la mezcla se deja en el tubo de ensayo sellado herméticamente durante 30 días a una temperatura de 50 °C. El ensayo se considera satisfactorio (SÍ) si al final del período de contacto la tinta se presenta como una solución clara/transparente libre de sólidos o sedimentos en suspensión. El ensayo se considera no satisfactorio (NO) si al final del período de observación se observan sólidos o sedimentos en suspensión en la tinta.

[0096] Compatibilidad: se agitan 200 g de tinta usando un agitador mecánico a 100 rpm durante 30 minutos a una temperatura de 20 °C. La solución homogénea obtenida de este modo se deja en reposo durante un máximo de 7 días, tiempo durante el cual se comprueba a diario.

[0097] El ensayo se considera satisfactorio (SÍ) si al final del período de reposo la tinta se presenta como una solución clara/transparente libre de sólidos o sedimentos en suspensión.

[0098] El ensayo se considera no satisfactorio (NO) si al final del período de observación, o en ocasión de comprobaciones provisionales, se observa la presencia de sólidos o sedimentos en suspensión en la tinta.

Ejemplo 1

[0099] En un reactor de vidrio, a temperatura y presión ambiente, se cargaron 25,04 kg de 2-etil-1,3-hexanodiol y 10,8 kg del disolvente Siosol WS AZ 99 (Siochem), una nafta alifática con un intervalo de ebullición de 232-280 °C y una viscosidad de 3,3 cP a 20 °C.

[0100] En el interior del reactor había una atmósfera inerte que consistía en nitrógeno. Se añadieron 47,97 kg de isopropóxido de titanio a la mezcla lentamente y con agitación. Al término de la adición, la mezcla de reacción se calentó a 96 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta la destilación completa del isopropanol formado como subproducto (peso del destilado de 19,7 kg). Después, la mezcla de reacción se enfrió a 45 °C. Posteriormente se añadieron 10,0 kg de agua desmineralizada (conductividad de $\leq 5,0 \mu\text{S/cm}$). La temperatura del reactor se llevó a 90 °C, destilando los subproductos de reacción y agua. La destilación se realizó en una corriente de nitrógeno, con un caudal de 2 l/min. Al término de la destilación, la temperatura del reactor se llevó a 182 °C, aumentando progresivamente el caudal de nitrógeno a 10 l/min (maduración): la mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 32 horas. Al término de la etapa de maduración, la mezcla se enfrió lentamente a 50 °C y se descargó del reactor. Una muestra de la mezcla que contenía el derivado de titanio se secó, obteniendo de este modo un sólido de color amarillo con un contenido de Ti del 22,5 % en peso.

[0101] La Figura 1 presenta la curva de distribución de peso molecular por CPG del derivado de titanio obtenido en el ejemplo, registrada en las condiciones indicadas anteriormente.

[0102] Para el análisis por CPG, una muestra de la mezcla obtenida al término del procedimiento se secó en una estufa a 160-170 °C a una presión de 12-15 mmHg (1.600-2.000 Pa) y posteriormente se disolvió en THF a temperatura ambiente con agitación suave. Los parámetros de distribución de peso molecular característicos se presentan en la Tabla 1:

Tabla 1

Característica medida	Unidad de medida	Primer pico	Segundo pico
Pn	Dalton	2,197	10,100
Pm	Dalton	3,259	11,065
Pm/Pn	/	1,483	1,096
VI	dl/g	0,0070	0,0066
Fracción en peso	/	0,613	0,387
Recuperación	%	93,972	
Conc. de la muestra.	mg/ml	13,25	

[0103] El derivado de titanio obtenido de acuerdo con el método descrito anteriormente muestra una distribución de peso molecular bimodal y una Recuperación de aproximadamente el 94 %, es decir, una fracción de producto que tiene un $\text{Log } M \geq 3$ igual a aproximadamente el 98 %.

Ejemplo 2

[0104] El proceso de preparación del derivado de titanio descrito en el Ejemplo 1 se repitió, reduciendo el tiempo de la etapa de maduración de 32 a 16 horas. Al término de esta etapa, la mezcla de reacción se enfrió lentamente a 50 °C y se descargó del reactor. La mezcla viscosa de color amarillo que contenía el derivado de titanio de la invención tenía un contenido de Ti del 18,22 % en peso con respecto al peso total de la mezcla.

[0105] La Figura 2 presenta la curva de distribución de peso molecular por CPG del derivado de titanio obtenido por el método de la invención, registrada en las condiciones indicadas anteriormente. Para el análisis por CPG, una muestra de la mezcla obtenida al término del procedimiento se secó en una estufa a 160-170 °C a una presión de 12-15 mmHg (1.600-2.000 Pa) y posteriormente se disolvió en THF a temperatura ambiente con agitación suave.

5 Los parámetros de distribución de peso molecular característicos se presentan en la Tabla 2:

Tabla 2

Característica medida	Unidad de medida	Primer pico	Segundo pico
Pn	Dalton	2,391	7,293
Pm	Dalton	2,687	9,386
Pm/Pn	/	1,124	1.287
VI	dl/g	0,0067	0,0047
Fracción en peso	/	0,561	0.439
Recuperación	%	71,563	
Conc. de la muestra	mg/ml	26,90	

[0106] El derivado de titanio obtenido de acuerdo con el procedimiento de este ejemplo muestra una distribución de peso molecular bimodal y una fracción de producto que tiene un Log M \geq 3 igual a aproximadamente el 80 %.

Ejemplo 3

[0107] Se añadieron 479,7 g de isopropóxido de titanio lentamente y con agitación a una mezcla que contiene 250,4 g de 2-etil-1,3-hexanodiol y 108 g de disolvente Siosol WS AZ 99 (Siochem) en un matraz de cuatro bocas equipado con un cabezal de destilación provisto de columna de rectificación (Vigreux). La reacción exotérmica se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 65 °C por medio de un baño con termostato. Al término de la reacción exotérmica, la mezcla de reacción se calentó a 90 °C, destilando isopropanol.

[0108] Después de aproximadamente 4 horas la destilación del subproducto era completa (peso del primer destilado = 192,0 g). La mezcla de reacción se enfrió después a 50 °C. A esta temperatura, se añadieron 100 g de agua desmineralizada (conductividad \leq 5,0 μ S/cm), lentamente y con agitación. La mezcla de reacción se llevó a 90 °C destilando los subproductos de reacción (principalmente isopropanol) y el agua sin reaccionar. Al término de la destilación (peso del segundo destilado = 270,8 g), la mezcla se llevó a 180 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas, para la etapa de maduración. Durante esta última etapa se separó por destilación un total de 8,3 g adicionales de agua y subproductos. Todo el proceso se realizó a presión ambiente, volviendo inerte el entorno de reacción con nitrógeno. Tras la eliminación del disolvente, se obtuvo un sólido de color amarillo, que tenía un contenido de Ti (metal) del 24,3 % en peso con respecto al peso seco.

[0109] La Fig. 3 presenta el espectro de masas del derivado de titanio obtenido. El espectro muestra un pico base a m/z = 1169,98. El pico más intenso presente en el espectro de masas de un compuesto se define como "pico de base"; normalmente el pico de base se atribuye una altura arbitraria igual a 100 y todos los otros picos presentes en el espectro se normalizan con respecto al mismo.

[0110] El pico de base es el pico más intenso del espectro, ya que representa el ion que es más probable que se forme durante la ionización que tiene lugar en el espectrómetro de masas. En general se considera una huella digital característica del compuesto con el que se relaciona.

Ejemplo 4

[0111] Se añadieron 544,45 g de isopropóxido de titanio, lentamente y con agitación, a una mezcla que contenía 284,2 g de 2-etil-1,3-hexanodiol y 114,4 g de mezcla de cis/trans-decalina (calidad de reactivo - Sigma Aldrich) en un matraz de cuatro bocas equipado con un cabezal de destilación provisto de columna de rectificación (Vigreux). La reacción exotérmica se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 65 °C por medio de un baño con termostato. Al término de la reacción exotérmica, la mezcla de reacción se calentó a 90 °C, destilando isopropanol. Después de aproximadamente 5 horas, la destilación del subproducto era completa. La mezcla de reacción se enfrió después a 40 °C.

[0112] A esta temperatura, se añadieron 112,5 g de agua desmineralizada (conductividad \leq 5,0 μ S/cm), lentamente y con agitación. La mezcla de reacción (de color blanco lechoso) se llevó a 90 °C destilando los subproductos de reacción (principalmente isopropanol) y agua.

[0113] Al término de la destilación, la mezcla se llevó a 180 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 36 horas, para la etapa de maduración. Todo el proceso se realizó a presión ambiente, volviendo inerte el entorno de reacción con nitrógeno.

[0114] Habiendo retirado el disolvente por secado con un evaporador rotatorio (160 °C; vacío a 2 mbar hasta peso constante del residuo), se obtuvo un sólido de color amarillo pálido que tenía un contenido de Ti (metal) del 23,2 % en peso con respecto al producto seco.

5 **[0115]** La Figura 4 presenta la curva de distribución de peso molecular por CPG del derivado de titanio obtenido en el ejemplo, registrada en las condiciones indicadas anteriormente.

[0116] Para el análisis por CPG, una muestra sólida del producto se disolvió en THF a temperatura ambiente, con agitación suave.

10

[0117] Los parámetros de distribución de peso molecular característicos se presentan en la Tabla 3:

Tabla 3

Característica medida	Unidad de medida	Primer pico	Segundo pico
Pn	Dalton	2,970	10,693
Pm	Dalton	3,415	11,970
Pm/Pn	/	1,15	1,119
VI	dl/g	0,0068	0,0067
Fracción en peso	/	0,561	0,439
Recuperación	%	93,163	
Conc. de la muestra	mg/ml	13,4	

15 **[0118]** El derivado de titanio obtenido de acuerdo con el procedimiento de este ejemplo muestra una distribución de peso molecular bimodal y una fracción de producto que tiene un $\text{Log } M \geq 3$ igual a aproximadamente el 97 %.

Ejemplo 5 (Comparación)

20 **[0119]** El proceso de preparación de titanatos de glicol descrito en el Ejemplo 1 de la patente de los EE.UU. 2.643.262 se repitió. Se mezclaron 150,74 g de 2-etil-1,3-hexanodiol (Aldrich, al 97 %) y 284,22 g de isopropóxido de titanio en un matraz de laboratorio a temperatura y presión ambiente, en presencia de 130 g de heptano como disolvente. La mezcla de reacción se puso en agitación durante aproximadamente 2 horas. Después se añadieron 130 g de agua desmineralizada y la mezcla se dejó en agitación durante aproximadamente 30 min.

25

[0120] Una vez que la agitación se había completado, la mezcla se dejó en reposo para permitir la separación completa de las dos fases inmiscibles presentes. La fase orgánica que contenía el titanato de glicol se separó de la fase acuosa y el disolvente se evaporó en un evaporador rotatorio a presión atmosférica y una temperatura de 50 °C. Se obtuvieron 56,0 g de un polvo de color blanco que tenía un contenido de titanio del 23,99 % en peso, con respecto al peso en seco.

30

[0121] La Figura 5 presenta la curva de distribución de peso molecular por CPG del titanato de glicol.

35 **[0122]** Para el análisis por CPG, una muestra de la mezcla obtenida al término del procedimiento se secó en una estufa a 160-170 °C a una presión de 12-15 mmHg (16000-2000 Pa) y posteriormente se disolvió en THF a temperatura ambiente con agitación suave.

[0123] Los parámetros característicos de la curva de distribución de peso molecular se presentan en la Tabla 4:

40

Tabla 4

Característica medida	Unidad de medida	Pico
Pn	Dalton	479
Pm	Dalton	5.282
Pm/Pn		11,025
VI	dl/g	1,00
Recuperación	%	38,04
Conc. de la muestra	mg/ml	15,43

[0124] La fracción de titanato de glicol con valores de $\text{Log } M \geq 3$ representa aproximadamente el 52 % del producto. Además, la distribución de peso molecular de dicha fracción es monomodal.

45 **[0125]** La Tabla 5 presenta las viscosidades, a una temperatura de 45 °C, medidas de acuerdo con el método indicado anteriormente, de soluciones al 12 % en peso de Ti (con respecto al peso de la solución) de las muestras del nuevo derivado de titanio obtenido en los Ejemplos 1-4 y del titanato de glicol del Ejemplo comparativo 5. Con el

fin de realizar la medición, se preparan aproximadamente 500 g de solución en un vaso de precipitados de 1000 ml, solubilizando con Siosol WS AZ 99 (Siochem) la cantidad de muestra necesaria para obtener una solución final con una concentración del 12,0 % en peso de Ti. La solución que se ha de analizar se agita a 200 rpm con un agitador magnético hasta homogeneización completa antes de realizar la medición.

5

Tabla 5

Ejemplo	Viscosidad (mPa·s) a 45 °C
1	18,2
2	19,5
3	14,9
4	16,5
5 (Comparación)	29,3

[0126] Como se observó a partir de los datos de la Tabla 5, con el mismo disolvente y concentración de Ti, usando los derivados de titanio obtenidos de acuerdo con el nuevo método, se obtienen soluciones con una viscosidad significativamente inferior con respecto a las soluciones obtenibles usando los titanatos de glicol del Ejemplo comparativo 5. Esto significa que, mediante el uso de los nuevos derivados de titanio de acuerdo con la invención, es posible obtener tintas que tienen una alta concentración de Ti, con una viscosidad que cae dentro del intervalo requerido para su uso con las impresoras digitales actualmente en el mercado. Por tanto, dichas tintas serán capaces de desarrollar un color amarillo muy saturado después de la calcinación del material cerámico.

15

Ejemplos 6 a 8 y Ejemplos Comparativos 9 y 10

[0127] Los nuevos derivados de titanio obtenidos en los Ejemplos 1, 2 y 4 y el titanato de glicol del Ejemplo Comparativo 5 se usaron para la preparación, respectivamente, de las tintas de los Ejemplos 6 a 8 y de los Ejemplos Comparativos 9 y 10, que tienen las composiciones presentadas en la Tabla 6 (los ejemplos comparativos están marcados con un asterisco). La misma tabla presenta las composiciones de las tintas, los resultados de los ensayos de estabilidad hidrolítica y compatibilidad de componentes de la tinta realizados de acuerdo con los métodos indicados anteriormente.

20

[0128] Las tintas se prepararon mezclando, a temperatura ambiente y con agitación, las mezclas "como reactor" que contenían los derivados de titanio obtenidos en los Ejemplos 1, 2 y 4 y el titanato de glicol del Ejemplo comparativo 5 con:

25

(B) neodecanoato de cromo (Cr-NEODEC) obtenido por reacción entre acetato de cromo y ácido neodecanoico en una relación molar de Cr:ácido = 1:3,3 o 2-etilhexanoato de cromo (Cr-EES) obtenido por reacción entre acetato de cromo y ácido 2-etilhexanoico en una relación molar de Cr:ácido = 1:3,4; y

30

(C) Tecnol GT (Oleotecnica), una nafta alifática con un intervalo de ebullición de 270-320 °C, punto de inflamación de 136 °C y viscosidad de 4,1 mPa·s a 30 °C y Siosol WS AZ99 o dietilenglicol dibutil éter (BDG Clariant).

35

[0129] Los componentes (E) y (F) son impurezas debidas a las materias primas utilizadas para la preparación de los componentes (A) y (B).

Tabla 6

Ej.	Componentes		Metal (% p/p)	Viscosidad a 45 °C (mPa·s)	Estabilidad hidrolítica	Compatibilidad
	Tipo	% (p/p)				
6	(A) derivado de Ti Ej. 1	30,1	6,80	13,6	SI	SI
	(B) Cr-NEODEC	9,2	0,85			
	(C) 89 % de Tecnol GT, 11 % de Siosol WS AZ99	59,5	/			
	(E) 2-etil-1,3-hexanodiol	0,4	/			
	(F) ácido neodecanoico	0,8	/			
7	(A) derivado de Ti Ej. 2	30,1	6,80	14,0	SI	SI
	(B) Cr-NEODEC	9,2	0,85			
	(C) 88 % de Tecnol GT, 12 % de Siosol WS AZ99	59,1	/			
	(E) 2-etil-1,3-hexanodiol	0,8	/			
	(F) ácido neodecanoico	0,8	/			

Ej.	Componentes		Metal (%, p/p)	Viscosidad a 45 °C (mPa·s)	Estabilidad hidrolítica	Compatibilidad
	Tipo	% (p/p)				
8	(A) derivado de Ti Ej. 4	40,5	9,40	11,0	SI	SI
	(B) Cr-EES	9,2	1,00			
	(C) BDG	48,5	/			
	(E) 2-etil-1,3-hexanodiol	0,8	/			
	(F) ácido 2-etilhexanoico	1,0	/			
9 *	(A) derivado de Ti Ej. 5	28,3	6,80	17,6	/	NO (2 días)
	(B) Cr-NEODEC	9,2	0,85			
	(C) 88,6 % de Tecnol GT, 11,4 % de Siosol WS AZ99	61,7	/			
	(F) ácido neodecanoico	0,8	/			
10 *	(A) derivado de Ti Ej. 5	33,1	7,95	11,2	NO - sólidos suspendidos	Sí
	(B) Cr-EES	9,2	1,00			
	(C) BDG	56,7	/			
	(F) ácido 2-etilhexanoico	1,0	/			

Ejemplo 11

5 **[0130]** El derivado de Ti obtenido en el Ejemplo 1 se usó para la preparación de la tinta 11, que tiene la composición y las características fisicoquímicas presentadas en la Tabla 7. La tinta se preparó mezclando, a temperatura ambiente y con agitación, la mezcla "como reactor" que contenía el derivado de titanio obtenido en el Ejemplo 1, con:

10 (B) Neodecanoato de cromo (Cr-NEODEC) obtenido como se describe en los ejemplos anteriores;

(C) disolvente que consiste en un 88,7 % de Tecnol GT (Oleotecnica) y un 11,3 % de Siosol WS AZ 99 (Siochem).

15 **[0131]** Los componentes (E) y (F) son impurezas debidas a las materias primas utilizadas para la preparación de los componentes (A) y (B).

Tabla 7

Composición de la tinta 11		
Tipo	(% p/p)	Metal (% p/p)
(A) derivado de Ti Ej. 1	30,1	6,80
(B) Cr-NEODEC	10,9	1,00
(C) Disolvente	57,7	/
(E) 2-etil-1,3-hexanodiol	0,4	/
(F) ácido neodecanoico	1,0	/
Propiedades fisicoquímicas		
Densidad (25 °C)	0,942 g/cm ³	
Viscosidad (45 °C)	15,1 mPa·s	
Tensión superficial (25 °C)	30,0 mN/m	

20 **[0132]** La tinta se aplicó, por medio de una impresora de chorro de tinta, sobre un soporte de cerámica obtenido mediante prensado de una suspensión cerámica para gres porcelánico (Meta Neutro White 9100), sobre el cual se habían depositado, por medio del Sistema Vela®, 750-800 g/m² de una suspensión que contenía el 31 % de agua y el 69 % de material cerámico mezclado con un aditivo que tenía la siguiente composición:

25 (1) el 0,1 % de TiO₂ en forma de rutilo;

(2) el 94,4 % de una mezcla de materias primas cerámicas que tienen la siguiente composición:

- el 44,5 % de feldespato de sosa SY (Gimat Srl);
- el 22,2 % de arcilla blanca LY1 N (Whitam Srl);
- el 12,1 % de caolín CC31 (Sibelco Italia SpA);
- 30 - el 8,5 % de nefelina Altaflux 45 (Gimat Srl);
- el 8,5 % de feldespato Flos 7 (Minerali Industriali Srl);
- 2,1 % de litomet PE60 (Whitam Srl);

- 2,1 % de talco Luzenac EC60 (Gimat Srl);
- (3) el 0,5 % de Sb_2O_3 ;
- (4) el 5,0 % de gel de sílice con $d_{50} = 11 \mu m$, $S = 260,6 m^2/g$ ($Gr = 91,86 \%$; $A = 283,7 m^2/g$).

5 **[0133]** Para facilitar la molienda, se añadieron el 0,45 % de Fluicer PD73 (Ceramco SpA) y el 0,5 % de Rhodiaceram P solución acuosa al 10 % (Ceramco SpA) al material cerámico mezclado con un aditivo.

10 **[0134]** Antes de la aplicación de la capa de material cerámico mezclado con un aditivo, se aplicaron aproximadamente $400 g/m^2$ de un engobe que consistía en una suspensión que contenía el 67,5 % de una mezcla de materias primas cerámicas que tenían la composición mineralógica que se presenta a continuación y el 32,5 % de agua sobre el soporte cerámico por pulverización sin aire:

- el 22,0 % de frita F245/TC (Smalticeram Unicer SpA);
- el 18,0 % de patrón de silicato de circonio KE (Gimat Srl);
- 15 - el 11,0 % de arcilla PD Hywite Superb (Imerys Ceramics);
- el 10,0 % de caolín molido KCR (Eurosabbie Srl);
- el 10,0 % de feldespatos FS900/L (Gimat Srl);
- el 9,0 % de feldespatos de sosa SY (Gimat Srl);
- 20 - el 9,0 % de nefelina Altaflux 45 (Gimat Srl);
- el 7,0 % de arena Flos 8 (Tecnominerali Srl);
- el 4,0 % de Litomet PE60 (Whitam Srl);

[0135] Para facilitar la molienda, se añadió el 0,1 % de Fluicer PD73 (Ceramco SpA) al engobe.

25 **[0136]** La tinta de la invención se aplicó sobre el soporte de cerámica en una cantidad igual a $16,0 g/m^2$ por medio de una impresora P140 Kerajet Plotter (codificadora), equipada con cabezales de impresión SEIKO GS12; resolución de impresión 1015x360 dpi; BIN 2 (30 picolitros); temperatura de impresión 58 °C; cabezal RANK: A = 29,0 - B = 29,0; cabezal PZT Volt; 20,9/20,9.

30 **[0137]** El material cerámico decorado se calcinó en un horno de rodillos con un ciclo de calcinación de gres porcelánico convencional ($T_{m\acute{a}x} = 1215 \text{ °C}$ durante 60 minutos).

35 **[0138]** La Tabla 8 presenta los valores Lab medidos con dos colorímetros diferentes: el primer conjunto de datos se obtuvo usando un colorímetro Dr. Lange Spectrapen Model (LZM224 - Patrón N.º 1009); el segundo conjunto de datos se obtuvo usando un espectrofotómetro i1 Pro comercializado por X-Rite Inc. Las mediciones se realizaron tanto sobre el material "natural", es decir, sobre la superficie del material no sometido a tratamientos adicionales después de la etapa de calcinación, como en el material lapeado, es decir, sobre la superficie del material después de la retirada de una capa superficial con un espesor de entre 0,05-1,00 mm. Los datos de "base" se obtuvieron a partir de las mediciones realizadas sobre una porción de soporte cerámico mezclado con un aditivo no coloreado

40 con la tinta de la invención.

Tabla 8

			L	a	b
(1)	natural	base	84,19	-0,02	6,79
		tinta	78,33	0,59	32,39
	pulido	base	85,47	-0,08	6,78
		tinta	79,38	0,16	30,95
(2)	natural	base	84,06	-0,42	5,87
		tinta	79,38	0,15	32,98
	pulido	base	84,45	-0,42	6,05
		tinta	80,71	- 0,33	31,26

Ejemplo 12

45 **[0139]** Se prepararon dos tintas, 12 y 13, con un disolvente (componente (C)), al menos parcialmente miscible con agua, como se detalla a continuación.

50 **[0140]** Se prepararon tintas 12 y 13 mezclando, a temperatura ambiente y con agitación, la mezcla "como reactor" que contenía el derivado de titanio obtenido en el Ejemplo 4, con:

- (B) 2-Etilhexanoato de cromo (Cr-EES) como se describe en los Ejemplos 6 a 8; y:
- (C) como disolventes, se usaron ya sea dietilenglicol dibutil éter (diglima de butilo) o tripropilenglicol n-butyl éter TPnB, Sigma Aldrich.

[0141] Los componentes (E) y (F) son impurezas debidas a las materias primas utilizadas para la preparación de los componentes (A) y (B).

[0142] Las dos tintas tienen la composición y la viscosidad presentadas en la Tabla 9.

5

Tabla 9

Tinta	Componentes		Metal (% p/p)	Viscosidad a 45 °C (mPa·s)
	Tipo	(%, p/p)		
12	(A) derivado de Ti Ej. 4	40,5	9,40	12,4
	(B) Cr-EES	9,2	1,00	
	(C) diglima de butilo	48,5	/	
	(E) 2-etil-1,3-hexanodiol	0,8	/	
	(F) ácido 2-etilhexanoico	1,0	/	
13	(A) derivado de Ti Ej. 4	27,6	6,4	13,0
	(B) Cr-EES	7,4	0,8	
	(C) TPnB	63,6	/	
	(E) 2-etil-1,3-hexanodiol	0,6	/	
	(F) ácido 2-etilhexanoico	0,8	/	

Ejemplo 13

10 [0143] La tinta del Ejemplo 7 (Tabla 6) y las tintas 12 y 13 se usaron en los ensayos de la decoración de materiales
 15 cerámicos. Los ensayos se realizaron sobre un soporte cerámico mezclado con un aditivo (la composición se detalla a continuación) coloreado con diferentes cantidades de tintas, sobre el mismo material cerámico con aditivo coloreado con tintas y posteriormente tratado con una mezcla de compuestos orgánicos para potenciar la penetración de la tinta dentro del material cerámico, y, con fines de comparación, sobre el mismo material cerámico con aditivo no coloreado con una tinta.

[0144] Las tintas (y opcionalmente el potenciador de la penetración) se aplicaron, por medio de una impresora de chorro de tinta, sobre un soporte cerámico obtenido mediante prensado de una suspensión cerámica para gres porcelánico (Meta Ultrawhite), sobre el que se habían depositado, por medio del Sistema Vela®, 750-800 g/m² de una suspensión en agua, que tiene una densidad de aproximadamente 1,72 g/l, de un material cerámico mezclado con un aditivo que tiene la siguiente composición:

- 25 (1) el 0,1 % de TiO₂ en forma de rutilo;
 (2) el 94,4 % de una mezcla de materias primas cerámicas, que tiene la siguiente composición:
- el 44,9 % de feldespato de sosa SY (Gimat Srl);
 - el 19,1 % de nefelina Spectrum 45 Bitossi (Altaflux 45);
 - el 11,6 % de caolín Puraflor CC31 (Sibelco Italia SpA);
 - el 10,6 % de caolín molido KCR (KDG);
 - 30 - el 8,5 % de feldespato Flos 7 (Minerali Industriali Srl);
 - el 3,2 % de corindón EKR 220 (Gimat Srl);
 - el 2,1 % de litomet PE60 (Whitam Srl);
- 35 (3) el 0,5 % de Sb₂O₃;
 (4) el 5,0 % de gel de sílice con d₁₀ = 4,7 µm, d₅₀ = 7,5 µm, d₉₀ = 13,1 µm (datos medidos como se describe en el texto), área superficial B.E.T. = 409,4 m²/g.

[0145] Para facilitar la molienda, se añadió el 0,12 % de Fluicer PD73 (Ceramco SpA) al material cerámico mezclado con un aditivo.

40

[0146] En diferentes ensayos, las tintas se aplicaron en dos cantidades diferentes, 15 y 30 g/m².

[0147] El potenciador de la penetración tenía una viscosidad igual a 14,5 mPa·s a 45 °C y la composición (en peso):

45

- Tecnol GT 19,1 %;
- Ácido 2-etilhexanoico 0,5 %;
- TPnB 36,1 %;
- PPG2000 44,3 %.

50

[0148] PPG2000 es polipropilenglicol, N.º de CAS 25322-69-4, comercializado por Gamma Chimica de Lainate,

Italia, que tiene una viscosidad cinemática de 440 mm²/s a 23 °C.

5 [0149] El potenciador de la penetración se aplicó en una cantidad de 50 g/m², en cinco ciclos de aplicación de 10 g/m² cada uno, después de la aplicación de la tinta; en la tabla a continuación, la indicación P.E. significa que se usó el potenciador de la penetración, en dicha cantidad.

10 [0150] La impresora de chorro de tinta utilizada fue el modelo Kerajet Plotter (codificadora) P140, equipada con cabezales de impresión SEIKO GS12; resolución de impresión 1015x360 dpi; BIN 2 (30 picolitros); temperatura de impresión 48-58 °C; cabezal RANK: A = 29,0 - B = 29,0; Cabezal PZT Volt; 20,9/20,9.

[0151] Las muestras de ensayo (decoradas o no) se calcinaron en un horno de rodillos con un ciclo de calcinación de gres porcelánico convencional (T_{máx} = 1215 °C durante 55 minutos).

15 [0152] Se realizaron mediciones colorimétricas en muestras no coloreadas (datos de "base"), sobre muestras de ensayo coloreadas no sometidas a tratamientos adicionales después de la etapa de calcinación (indicadas en la tabla a continuación como "NAT") y en muestras de ensayo lapeadas, es decir, sobre la superficie de muestras de ensayo calcinadas después de la retirada de una capa superficial con un espesor de 0,01 ("LAP 1" en la tabla) o 0,065 mm ("LAP 2" en la tabla).

20 [0153] La Tabla 11 presenta los valores L*a*b* medidos con un espectrofotómetro i1 Pro comercializado por X-RITE Inc.

Tabla 11

Tratamiento	Tinta								
	Ej. 7, Tabla 6			Tinta 12			Tinta 13		
	L *	a *	b *	L *	a *	b *	L *	a *	b *
NAT - Base	85,21	0,21	7,38	85,52	0,38	7,49	85,29	0,22	7,35
NAT - 15 g/m ² de tinta	80,32	0,1	35,14	75,23	7,45	52,14	79,49	1,22	40,73
NAT - 30 g/m ² de tinta	76,69	3,9	48,57	70,35	13,77	50,56	75,79	5,69	50,83
LAP 1 - Base	85,36	0,23	7,59	85,56	0,39	7,59	84,91	0,23	7,43
LAP 1 - 15 g/m ² de tinta + P.E.	82,56	0,08	16,03	80,49	0,75	20,32	81,78	0,24	17,74
LAP 1 - 30 g/m ² de tinta + P.E.	80,88	0,61	20,22	78,09	2,38	28,57	80,92	0,57	18,66
LAP 2 - Base	86,16	0,37	7,62	86,15	0,43	7,59	85,88	0,33	7,56
LAP 2 - 15 g/m ² de tinta + P.E.	83,68	0,13	13,94	81,01	0,96	20,25	83,46	0,10	16,60
LAP 2 - 30 g/m ² de tinta + P.E.	81,88	0,57	19,31	79,20	2,44	31,52	82,27	0,52	19,12

25 COMENTARIOS A LOS RESULTADOS

30 [0154] Como se destaca por los datos presentados en las tablas, los derivados orgánicos de titanio de la invención permiten la preparación de una tinta de impresión digital caracterizada por la combinación de una alta concentración de titanio, una compatibilidad inesperada de los diversos componentes de la propia tinta, una excelente estabilidad a la hidrólisis y una combinación óptima de características fisicoquímicas, en particular, viscosidad y tensión superficial, necesarias para el uso de dichas tintas en los dispositivos de impresión digital de cerámica presentes en el mercado. Esta combinación de factores no solo hace a la tinta de la invención extremadamente versátil y utilizable con una amplia gama de impresoras de chorro de tinta actualmente en el mercado, sino que también hace que sea capaz de desarrollar un color amarillo saturado después de la calcinación, lo que es muy útil para producir una amplia gama de colores cuando se inserta en un conjunto de tintas de impresión digital. Además, la alta estabilidad a la hidrólisis de esta tinta hace que sea fácil de usar, superando los problemas relacionados con la obstrucción de los cabezales de impresión y los tiempos de parada relacionados debidos al deterioro de las tintas a base de titanio actualmente en el mercado.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un derivado orgánico de titanio, que comprende las siguientes etapas:

5 (i) mezcla de un compuesto orgánico y/o inorgánico de titanio (IV) y un 1,3-diol de fórmula [1]:



10 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente entre H y un radical alquilo C1-C6 lineal o ramificado, en una relación molar Ti:diol de entre 1:0,85 y 1:1,20, en presencia de al menos un disolvente orgánico inmiscible con agua y posterior retirada de subproductos de reacción;

(ii) adición de agua a la mezcla de reacción en una relación molar de $H_2O:Ti \geq 2$ y la posterior retirada de agua sin reaccionar y subproductos de reacción;

15 (iii) maduración de la mezcla de reacción a una temperatura de 180-200 °C durante 16-50 horas.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto orgánico y/o inorgánico de titanio (IV) utilizado en la etapa (i) se selecciona entre haluros de titanio, sulfato de titanio, hidróxido de titanio, cloro-isopropil-titanato, oxotitanatos de titanio o alcóxidos de titanio de fórmula $Ti(OR)_4$, en la que R es un radical alquilo C1-C4 lineal o ramificado.

3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el 1,3-diol utilizado en la etapa (i) es 2-etil-1,3-hexanodiol.

4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el disolvente orgánico utilizado en la etapa (i) se selecciona entre hidrocarburos alifáticos saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, posiblemente halogenados; hidrocarburos aromáticos; éteres; éteres de glicol y mezclas de los mismos.

5. Derivado de titanio obtenible mediante el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en forma de un polímero órgano-inorgánico que contiene titanio **caracterizado porque** la fracción polimérica que tiene $\log M \geq 3$ tiene una distribución de peso molecular al menos bimodal y representa al menos el 70 % en peso del derivado.

6. Tinta que contiene un derivado de titanio de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende:

(A) el 6,0-12,0 % en peso de Ti en forma de dicho derivado de titanio;

(B) el 0,5-2,0 % en peso de Cr en forma de un compuesto orgánico de Cr (III) y/o el 1,0-3,0 % en peso de Ni en forma de un compuesto orgánico de Ni;

(C) al menos un disolvente orgánico seleccionado entre hidrocarburos alifáticos saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados, posiblemente halogenados, hidrocarburos aromáticos, éteres, éteres de glicol, ésteres, carbonatos y mezclas de los mismos.

7. Tinta de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende adicionalmente como cuarto componente, (D), trifenilantimonio, $Sb(C_6H_5)_3$, en una cantidad de manera que el metal representa entre el 6,0 y el 9,0 % en peso de la tinta.

8. Tinta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, en la que la relación de peso de Ti a Cr es de entre 13:1 y 5:1.

9. Tinta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, que comprende adicionalmente hasta el 10 % en peso del 1,3-diol de partida.

10. Método de impresión de cerámica que usa la tinta de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, que comprende las siguientes etapas operativas:

(a) preparación de un material cerámico mezclado con un aditivo que comprende dióxido de titanio (TiO_2) y/o trióxido de antimonio (Sb_2O_3);

(b) aplicación de dicha tinta por medio de impresión digital sobre el material cerámico resultante de la etapa (a);

(c) calcinación del material cerámico resultante de la etapa (b) a una temperatura de entre 900 °C y 1300 °C.

11. Conjunto de tintas que comprende:

- la tinta de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9;
- una segunda tinta (12) que comprende un disolvente orgánico y al menos un compuesto orgánico de cobalto;
- 5 y
- una tercera tinta (13) que comprende un disolvente orgánico y al menos un compuesto orgánico de hierro.

12. Conjunto de tintas de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende adicionalmente una cuarta tinta (14) que
10 comprende un disolvente orgánico y al menos un compuesto orgánico de cobalto en combinación con al menos un compuesto orgánico de hierro.

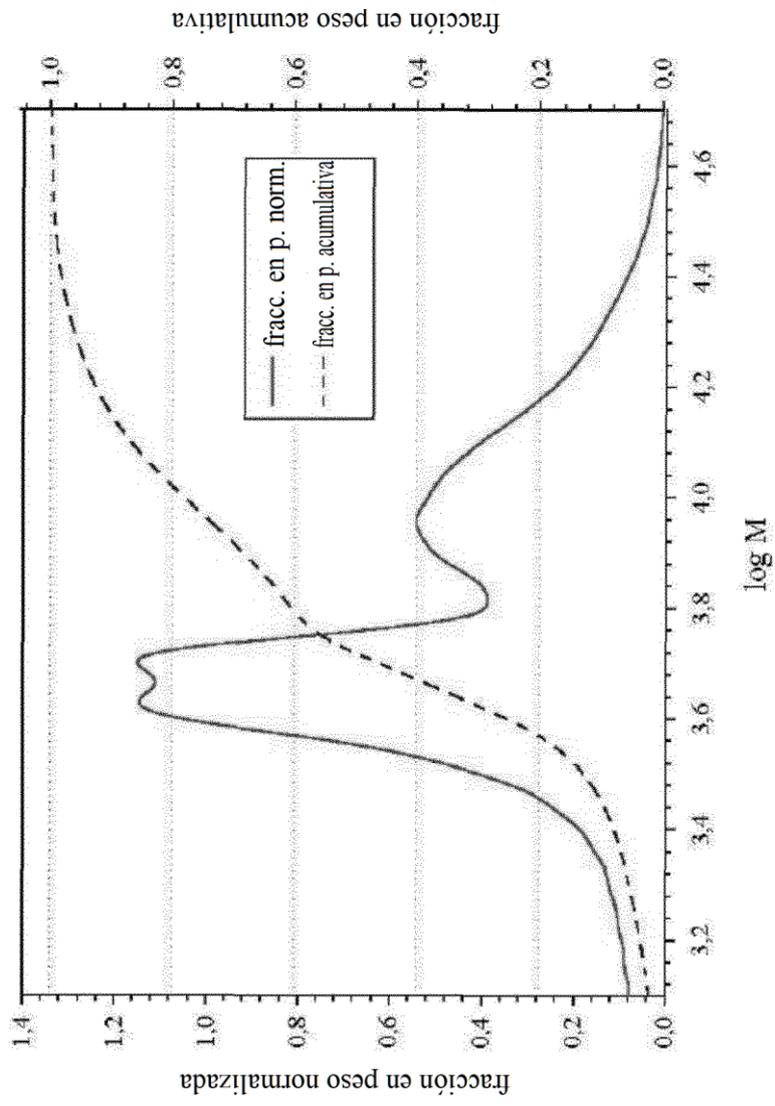


Figura 1

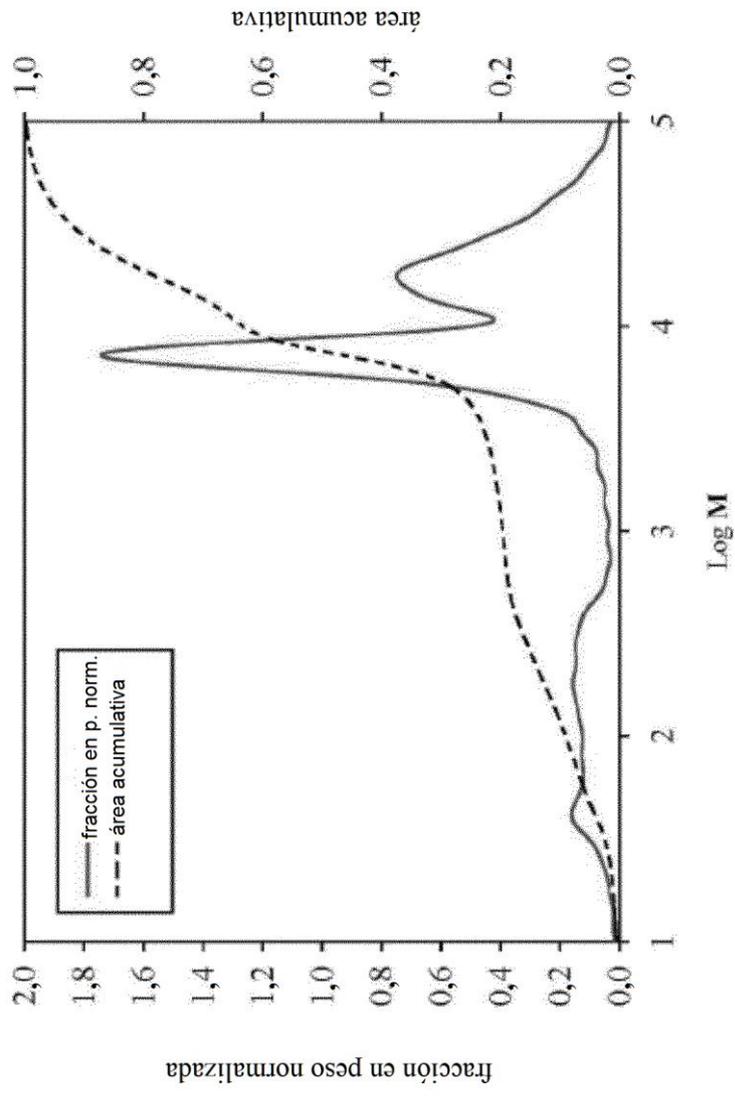


Figura 2

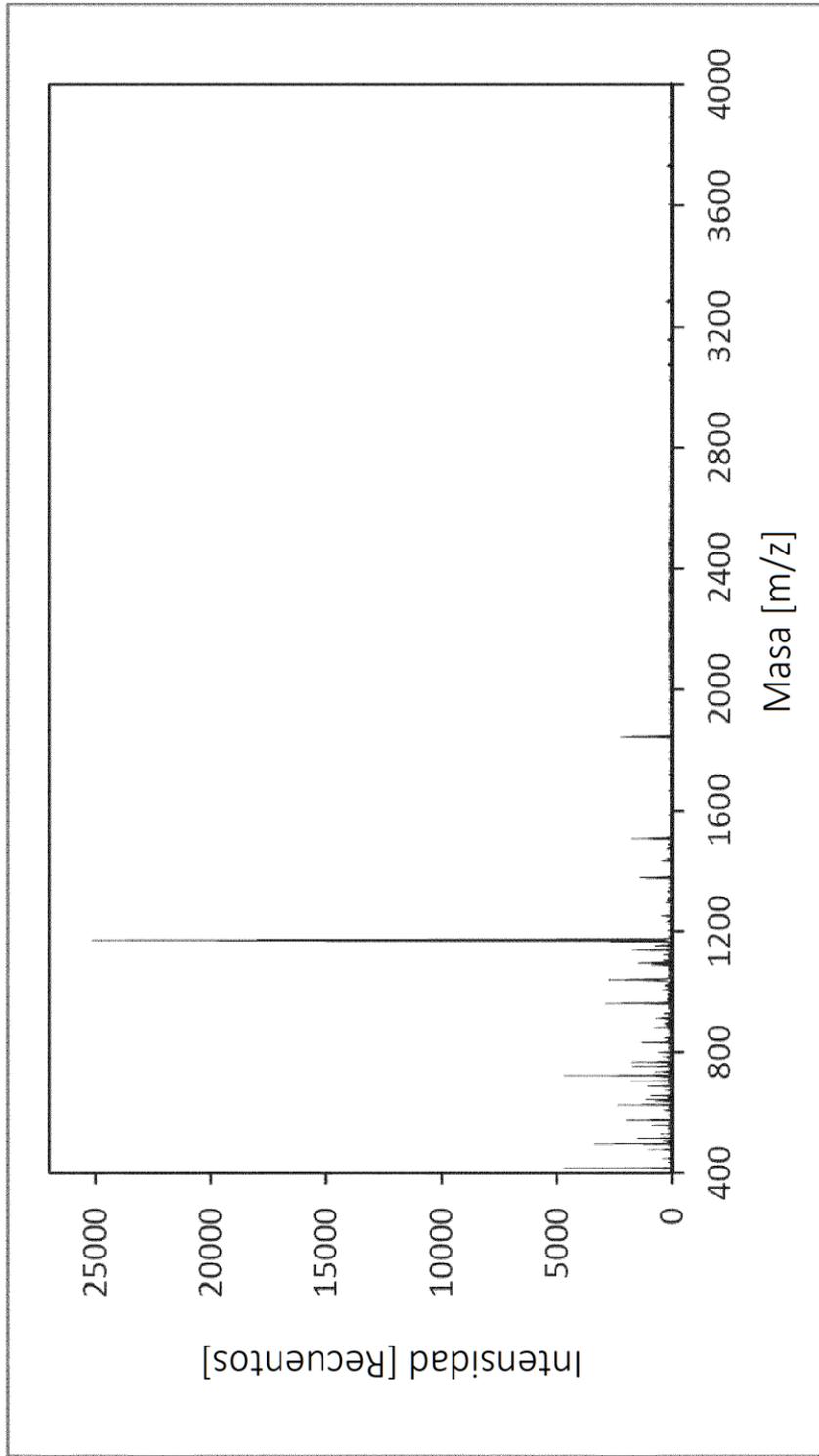


Figura 3

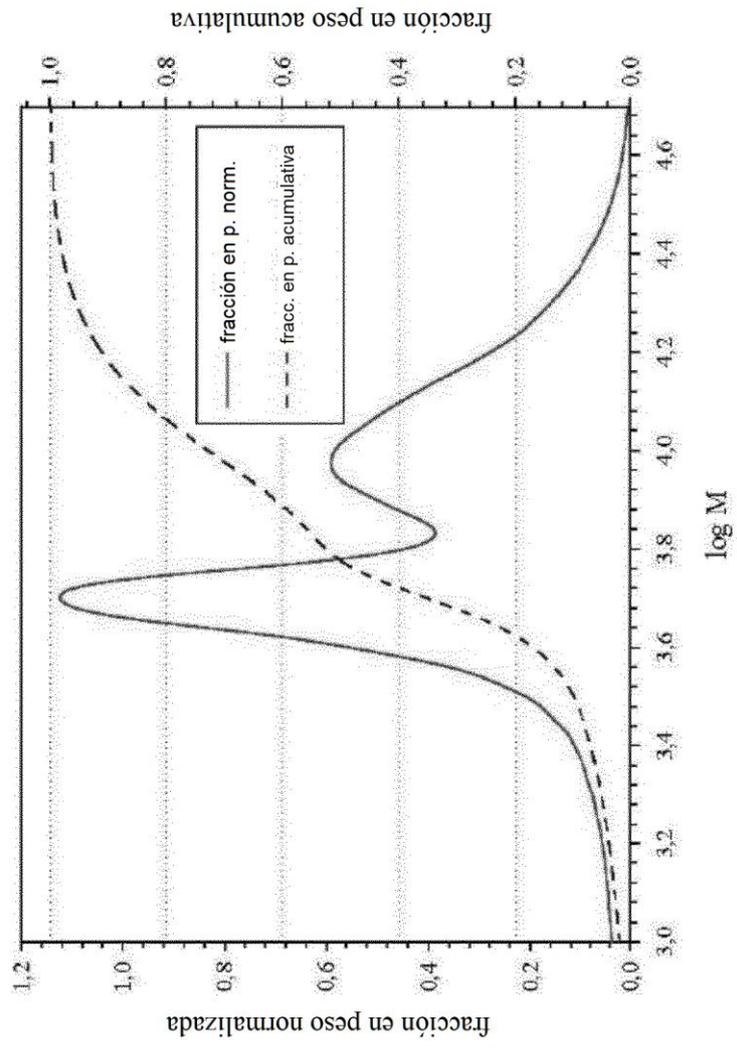


Figura 4

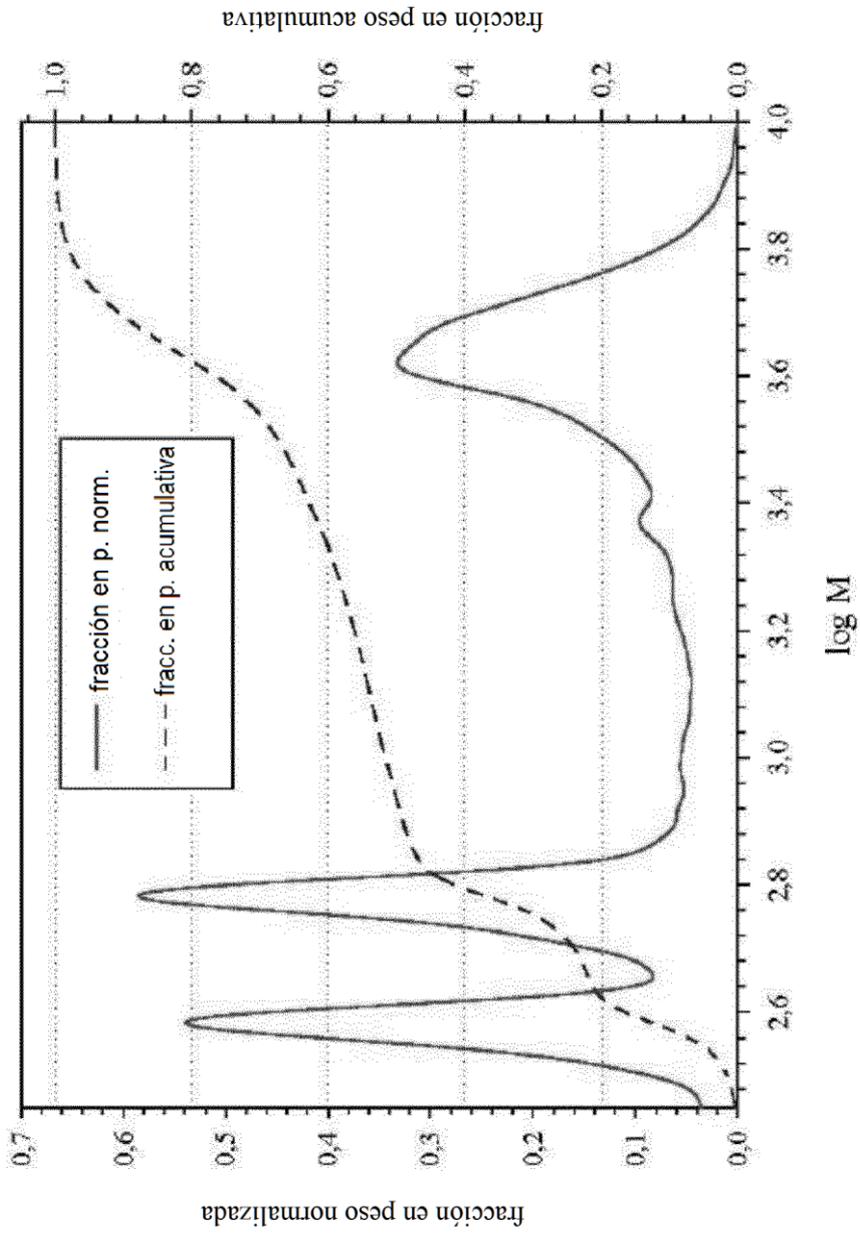


Figura 5