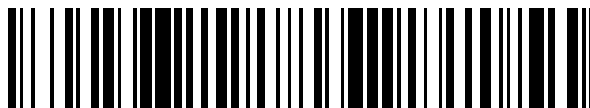


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 378**

21 Número de solicitud: 201731274

51 Int. Cl.:

C09C 1/40 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

C09D 17/00 (2006.01)

C09D 11/322 (2014.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

31.10.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.05.2019

Fecha de concesión:

15.10.2019

45 Fecha de publicación de la concesión:

22.10.2019

73 Titular/es:

COLOROBBIA ESPAÑA, S.A. (100.0%)

Carretera CV-160, Km.16,3

12192 Vilafamés (Castellón) ES

72 Inventor/es:

MENA PLA, Rafael y

SERENI, Sergio

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **Pigmento de espinela**

57 Resumen:

Pigmento de espinela.

La presente invención proporciona un óxido complejo que comprende cobalto, aluminio y titanio caracterizado porque los iones de oxígeno, cobalto, aluminio y titanio están ordenados entre sí formando al menos una estructura de espinela. El óxido complejo de la invención presenta una baja bioaccesibilidad y cesión de los elementos que lo conforman según la normativa ASTM D5517, y OECD-29. La invención también proporciona una composición que contiene el óxido complejo de la invención. Asimismo, la invención proporciona un procedimiento para la preparación del óxido complejo de la invención.

El óxido complejo proporcionado por la presente invención puede ser utilizado para la decoración de superficies, en particular de cerámicas, vidrios, plásticos, esmaltes de chapa metálica o hierro fundido y cementos.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 711 378 B2

DESCRIPCIÓN

Pigmento de espinela

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un óxido complejo de cobalto, aluminio y titanio, caracterizado porque los iones de cobalto, aluminio y titanio están ordenados entre sí formando al menos una estructura de espinela, así como a un procedimiento de preparación de dicho óxido complejo. La invención también se refiere a una composición que contiene dicho óxido, y a su uso para aplicación sobre superficies.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

En el campo de los esmaltes, los pigmentos de cobalto son apreciados por la característica tonalidad azul que confieren a los productos donde se aplican. Sin embargo, la alta toxicidad del cobalto provoca un elevado impacto sobre el medio ambiente cuando se libera del pigmento.

En el estado de la técnica, uno de los pigmentos azules más conocido es el pigmento azul de cobalto de fórmula CoAl_2O_4 (CAS 1345-16-0, C.I Pigment blue 28), que se obtiene a partir de la calcinación a alta temperatura de óxido de cobalto (II) y óxido de aluminio (III), y cristalización de los mismos formando la estructura de espinela. Se cree que el característico color azul de este pigmento se debe a la coordinación tetraédrica de los iones de Co (II) en la espinela. Además dicho pigmento puede contener elementos modificadores que varían la tonalidad del color azul sin afectar a la estructura del pigmento, como por ejemplo Li_2O , MgO , SiO_2 , TiO_2 o ZnO .

Otro pigmento muy conocido es el azul de cobalto de formula Co_2SiO_4 (CAS 68187-40-6, C.I Pigment blue 73), que se obtiene a partir de la calcinación a alta temperatura de óxido de cobalto (II) y óxido de silicio (IV), y cristalización de los mismos formando la estructura de olivino. Dicho pigmento puede contener elementos modificadores que varían la tonalidad del color azul sin afectar a la estructura del pigmento, como por ejemplo Al_2O_3 , B_2O_3 , CaO , PbO o ZnO .

El pigmento Co_2SiO_4 (CAS 68187-40-6, C.I Pigment blue 73) con mayor contenido de Co en composición tiene un poder de coloración muy superior a CoAl_2O_4 (CAS 1345-16-0, C.I Pigment blue 28), pero su nivel de cesión de cobalto libre es también muy superior y por tanto también su toxicidad.

5

Varios estudios han intentado sintetizar pigmentos de tonalidades de coloración similares pero con un menor contenido de cobalto y por tanto con poder de coloración inferior. Así, por ejemplo, Zou [RSC Adv., 2015, 5, 87932-87939] divulgó un pigmento formado por partículas de rutilo TiO_2 recubiertas de espinela de CoAl_2O_4 . M.Bouchard y A. Gambardella [J. Raman Spectroscopy, 2010, 41, 1477-1485] también divulgaron otros pigmentos conocidos donde se había intentado reducir la toxicidad de los pigmentos de azul cobalto sustituyendo parcialmente el contenido de cobalto por otros metales como Zn para formar la espinela mixta $\text{ZnCoAl}_2\text{O}_4$.

10

Sin embargo, a pesar de los esfuerzos realizados hasta la fecha, aún existe la necesidad del desarrollo de nuevos pigmentos que permitan mantener el poder de coloración del pigmento azul de cobalto Co_2SiO_4 (CAS 68187-40-6, C.I Pigment blue 73) sin constituir una amenaza para el medio ambiente.

15

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un nuevo pigmento de cobalto de coloración azul que presenta una solubilidad reducida de los elementos que lo conforman. En particular el pigmento de la invención presenta una baja cesión del cobalto, el cual permanece anclado en la estructura, evitando producir un impacto ecológico por su liberación al medio ambiente.

20

Aunque en el estado de la técnica se conocen óxidos de cobalto y aluminio de fórmula CoAl_2O_4 con estructura de espinela que presentan una baja cesión de los elementos que lo componen, dichos óxidos no tienen el contenido de cobalto tan alto como el pigmento Co_2SiO_4 y por tanto su poder de coloración es menor. Hasta la fecha no se han descrito óxidos complejos de cobalto con contenido de cobalto similar al del pigmento Co_2SiO_4 y que presenten una baja cesión de los elementos que lo conforman. En este sentido la presente invención proporciona un óxido complejo de cobalto, aluminio y titanio con similar contenido de cobalto que el pigmento Co_2SiO_4 donde dichos elementos están ordenados entre sí formando al menos una estructura de espinela y que sorprendentemente presenta una baja cesión de los elementos

25

30

que lo conforman. Asimismo, el óxido complejo de la invención presenta una baja bioaccesibilidad de los elementos que lo conforman según la norma ASTM D5517, puesto que presenta una reducida solubilidad de los iones que lo conforman en comparación con otros pigmentos con el mismo contenido de cobalto, como el pigmento Co_2SiO_4 , y por tanto produciendo un limitado impacto sobre el medio ambiente.

Por tanto, en un primer aspecto la presente invención se dirige a un óxido complejo que comprende cobalto, aluminio y titanio, caracterizado porque los iones de oxígeno, cobalto, aluminio y titanio de dicho óxido complejo están ordenados entre sí formando al menos una estructura de espinela, y donde dicho óxido complejo presenta una bioaccesibilidad de los elementos que lo conforman inferior al 1% según la normativa de bioaccesibilidad ASTM D5517, y una cesión inferior al 0,2% según la normativa de cesión OECD-29.

En un segundo aspecto la invención se dirige a la composición que comprende el óxido complejo de la invención. Asimismo, la invención también se refiere a la composición cuando dicha composición es un pigmento, y al uso de dicho pigmento para la fabricación de una tinta, una tinta para impresión Inkjet, un esmalte, o una pasta serigráfica o pigmentaria.

En otros aspectos la invención también se refiere a la tinta, al esmalte, a la pasta serigráfica o pigmentaria que comprenden la composición cuando dicha composición es un pigmento.

En otro aspecto la invención se refiere al producto cerámico que comprende el óxido complejo de la invención o la composición que comprende el óxido complejo de la invención.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar el óxido complejo de la invención que comprende:

- a) proporcionar Al_2O_3 , Co_3O_4 y TiO_2 o precursores de los mismos,
- b) mezclar los óxidos o precursores de los óxidos de la etapa a) para conseguir una mezcla que comprende 55% de Co_3O_4 y 45% en peso de la mezcla Al_2O_3 y TiO_2 ,
y
- c) calcinar la mezcla de óxidos o precursores de los óxidos de la etapa b) para obtener un óxido complejo de cobalto, aluminio y titanio donde los iones de

oxígeno, cobalto, aluminio y titanio de dicho óxido complejo están ordenados entre sí formando al menos una estructura de espinela.

La invención también proporciona el procedimiento para preparar el pigmento que comprende
5 las etapas descritas para la preparación del óxido complejo.

El óxido complejo de la invención, así como la composición que comprende el óxido complejo de la invención pueden ser utilizados para la aplicación en superficie y volumen de diferentes materiales. Así, otro aspecto adicional de la invención se refiere a un procedimiento de
10 impresión que comprende la aplicación del pigmento, de la tinta, del esmalte o de la pasta serigrafía o pigmentaria sobre una superficie, así como al uso del óxido complejo de la invención para la aplicación en cerámicas, vidrios, plásticos, esmaltes de chapa metálica o hierro fundido y cementos, así como para la decoración de cerámicas.

15 FIGURAS

La FIGURA 1 muestra los diagramas de difracción de Rayos X de distintos pigmentos de óxidos de Co, Al y Ti: P1 muestra una estructura cristalina de espinela que corresponde al pigmento Co-Ti; P2 y P3 muestran dos estructuras espinelas una de Co-Ti y otra de Co-Ti-Al; P4 y P5 muestran la estructura del pigmento que contiene el óxido complejo de estructura de
20 espinela de Co-Ti-Al, y; P6 al pigmento de espinela Co-Al.

La FIGURA 2 muestra el diagrama de difracción de Rayos X de un óxido de la invención de Co-Ti-Al con estructura de espinela.

25 La FIGURA 3 muestra el diagrama de difracción de Rayos X del óxido de la invención preparado en el ejemplo 7. La figura 3 también muestra una tabla donde se recogen los valores de bioaccesibilidad y cesión del óxido complejo obtenido en el ejemplo 7, y de un óxido complejo de Co-Si con el mismo contenido de cobalto.

30 La FIGURA 4 muestra los valores calorimétricos de varias aplicaciones cerámicas del pigmento P7, frente a un pigmento de óxido complejo de Co-Si con estructura de olivino con el mismo contenido de cobalto.

La FIGURA 5 muestra la distribución granulométrica del pigmento del ejemplo 1.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un óxido complejo que comprende cobalto, aluminio y
5 titanio, donde los iones oxígeno, cobalto, aluminio y titanio de dicho óxido están ordenados
entre sí formando al menos una estructura de espinela. El óxido complejo de la invención
presenta una baja solubilidad de los elementos que lo conforman. Además, el óxido complejo
que proporciona la presente invención presenta una bioaccesibilidad de los elementos que lo
conforman inferior al 1% según la normativa de bioaccesibilidad ASTM D5517, y una cesión
10 inferior al 0,2% según la normativa de cesión OECD. Así, en un primer aspecto la presente
invención se dirige a un óxido complejo que comprende cobalto, aluminio y titanio,
caracterizado porque los iones de oxígeno, cobalto, aluminio y titanio de dicho óxido complejo
están ordenados entre sí formando al menos una estructura de espinela y donde dicho óxido
complejo presenta una bioaccesibilidad de los elementos que lo conforman inferior al 1% según
15 la normativa de bioaccesibilidad ASTM D5517, y una cesión inferior al 0,2% según la normativa
de cesión OECD-29. En particular, el óxido complejo de la invención presenta una baja cesión
de cobalto en comparación con otros pigmentos con similar contenido de este elemento, según
la normativa de bioaccesibilidad (ASTM D5517 del 2007) y cesión (OECD-29 del 2001). Se
cree que la estructura del óxido complejo de la invención podría mantener al cobalto fijado a la
20 estructura, limitando su liberación al medio ambiente, y reduciéndose así el impacto
contaminante sobre el medio ambiente por la liberación de dicho metal.

En la tabla de la figura 3 se muestran los resultados de bioaccesibilidad (ASTM D5517) y
cesión (OECD-29) del óxido complejo (Co-Al-Ti) del ejemplo 7 perteneciente a la invención y de
25 otro óxido complejo de Co-Si con un contenido similar de cobalto. En particular, la tabla
muestra que mientras el óxido complejo de Co-Si presenta una solubilidad de 26,8%, el óxido
complejo de la invención presenta una solubilidad de 0,52% según la norma ASTM D5517 de
bioaccesibilidad (2007). Asimismo, de acuerdo a la norma OECD-29 (29 de diciembre del
2001), el óxido complejo de la invención presenta un valor de cesión de 0,119 mg/l en pH
30 ácido, y de 0,08 mg/l en pH básico, mientras que en las mismas condiciones para el óxido
complejo de Co-Si, los valores de cesión en pH ácido son 1,695 mg/l, y en pH básico 0,741
mg/l. Estos resultados demuestran que el óxido complejo de la invención presenta una baja
cesión de los elementos que lo conforman según la normativa de referencia.

En el contexto de la presente invención, el término “óxido” se refiere a un compuesto químico formado por al menos un catión metálico y un anión oxígeno (O^{2-}). En particular, el término “óxido complejo” se refiere a un compuesto químico que contiene dos o más cationes metálicos y aniones oxígeno. El “óxido complejo” de la invención se refiere a un óxido que contiene cationes de cobalto, aluminio y titanio y aniones oxígeno. En el óxido complejo de la invención, los iones metálicos de cobalto, aluminio y titanio están ordenados entre sí formando al menos una estructura de espinela. En la presente solicitud el término “Co-Al-Ti” se refiere al óxido complejo de la invención donde los iones de Co, Al y Ti están ordenados entre sí formando una estructura de espinela.

En la estructura de espinela los iones oxígeno están situados en los vértices de una subred cúbica centrada en las caras (FCC) de grupo espacial $Fd3m$, originando huecos octaédricos y tetraédricos. En la estructura de espinela, los iones cationes bivalentes ocupan los huecos tetraédricos de la red de oxígenos, mientras que los cationes trivalentes ocupan los huecos octaédricos. Así en el óxido complejo de la invención, los iones cobalto ocuparían los huecos tetraédricos, mientras que los iones de aluminio y titanio ocuparían los huecos octaédricos de la estructura. En particular, en el óxido complejo de la invención donde el aluminio, el cobalto y el titanio están ordenados entre si formando al menos una estructura de espinela, los iones aluminio y titanio ocupan indistintamente los huecos octaédricos disponibles de la estructura de la espinela.

La estructura del óxido complejo de la invención ha sido caracterizada por Difracción de Rayos X. La técnica de difracción de Rayos X se basa en usar un haz de rayos X con una longitud de onda del orden de las distancias interatómicas de las muestras a estudiar, de forma que se produzcan los fenómenos de difracción de estos rayos en direcciones y con intensidades específicas para cada tipo de sustancia cristalina, no obteniéndose en las amorfas (Ej. Frita). Las medidas de Difracción de Rayos X que aparecen en la presente solicitud han sido tomadas con un equipo de difracción de rayos X (DRX) de la marca PANalytical para materiales en polvo. El equipo utilizado dispone de un tubo de Rayos X de cobre. Además, las medidas se realizaron a un voltaje de 45kV, intensidad de 40mA, y una rendija divergente de 5 mm. La información adquirida permite mediante la comparación con archivos JCPDS identificar las sustancias cristalinas presentes en la muestra a analizar.

La cuantificación de las fases presentes mediante DRX puede llegar a ser muy compleja, especialmente si algunas tienen baja cristalinidad. No obstante mediante la combinación de los resultados de DRX con los de Fluorescencia de Rayos X es posible hacer una aproximación conocida como “análisis racional” o por otro lado con el método “Rietveld”.

La figura 1 muestra el diagrama de Rayos X de diferentes pigmentos de óxidos de Co, Al y Ti con estructura de espinela de los ejemplos de la solicitud. En particular en los pigmentos P2 (ejemplo 2), P3 (ejemplo 3), P4 (ejemplo 4) y P5 (ejemplo 5) se detecta el óxido complejo de la invención. Además, en P2 y P3 también se detecta CoTiO_3 . Por el contrario, en los diagramas correspondientes a P1 y P6 no se detecta el óxido complejo de la invención, sino un óxido de Co-Ti con estructura de espinela y CoTiO_3 en P1, y un óxido complejo de Co y Al con estructura de espinela en P6.

En la figura 2 se muestran los máximos de difracción de un óxido complejo de la invención del pigmento P4 del ejemplo 4 de la solicitud. Los máximos detectados corresponden a la espinela Co-Ti-Al, donde el contenido de titanio es mayoritario con respecto al aluminio, y a la espinela Co-Al-Ti, donde el ion aluminio es mayoritario con respecto al titanio. Los máximos de difracción detectados correspondientes a la espinela Co-Ti-Al se encuentran a las siguientes posiciones 2θ : 18,43, 30,29, 35,70, 43,37, 53,79, 57,32 y 63,06, mientras que los máximos de la espinela Co-Al-Ti se encuentran en las posiciones 2θ : 18,92, 31,12, 36,65, 44,56, 48,92, 55,37, 59,01 y 64,84.

En otra realización particular el óxido complejo de la invención presenta la fórmula $[\text{Co}^{2+}][\text{Co}^{3+}\text{Al}^{3+}\text{Ti}^{3+}]_2\text{O}_4$. Cuando el óxido complejo de la invención presenta dicha fórmula, los iones de oxígeno, cobalto, aluminio y titanio de dicho óxido complejo están ordenados entre sí formando una estructura de espinela, donde la mitad de los huecos octaédricos están ocupados por iones aluminio, y la otra mitad por iones titanio.

En una realización particular los iones de oxígeno, cobalto, aluminio y titanio del óxido complejo de la invención están ordenados entre si formando dos estructuras de espinela. En una realización preferida los iones de oxígeno, cobalto, aluminio y titanio del óxido complejo de la invención están ordenados entre sí formando dos espinelas de $\text{Co}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y de $\text{Co}(\text{Al}_{2-y})$

$Ti_y)O_4$, donde “x” está comprendido entre 0,01 y 0,25, e “y” está comprendida entre 0,01 y 0,15. En una realización más preferida, los iones de oxígeno, cobalto, aluminio y titanio del óxido complejo de la invención están ordenados entre sí formando dos espinelas de $Co_2(Ti_{1-x}Al_x)O_4$ y de $Co(Al_{2-y}Ti_y)O_4$, donde “x” está comprendido entre 0,18 y 0,20, e “y” está comprendida entre 0,05 y 0,10. En la espinela de $Co_2(Ti_{1-x}Al_x)O_4$ los iones de Ti están parcialmente sustituidos por iones Al, mientras que en la espinela $Co(Al_{2-y}Ti_y)O_4$, los iones de titanio sustituyen parcialmente a los iones de aluminio. Los inventores han observado que la presencia de ambos iones de titanio y aluminio en la estructura cristalina puede producir la deformación de la red cristalina debido a la diferencia de tamaño de ambos elementos

10

En una realización más preferida el óxido complejo de la invención contiene entre 60 y 70% de la espinela $Co_2(Ti_{1-x}Al_x)O_4$, y entre el 30 y el 40% de la espinela de $Co(Al_{2-y}Ti_y)O_4$, donde “x” está comprendido entre 0,01 y 0,25, preferiblemente entre 0,18 y 0,20, e “y” está comprendida entre 0,01 y 0,15, preferiblemente entre 0,05 y 0,10. Más preferiblemente el óxido complejo de la invención contiene 65% de la espinela $Co_2(Ti_{1-x}Al_x)O_4$ y 35% de la espinela $Co(Al_{2-y}Ti_y)O_4$, donde “x” está comprendido entre 0,01 y 0,25, e “y” está comprendida entre 0,01 y 0,15.

15

Además de la estructura de espinela presente en el óxido complejo de la invención, los iones de oxígeno, cobalto, aluminio y titanio pueden estar ordenados formando otras estructuras de óxidos, tales como estructuras de perovskitas de $CoTiO_3$ (ver por ejemplo P2 y P3 en la figura 1) o la correspondiente a $Co(Ti_{2-z}Al_z)O_5$, con estructura de tipo “Pseudobrookite”.

20

En una realización preferida el óxido complejo de la invención contendría:

- entre 60 y 70% de la espinela $Co_2(Ti_{1-x}Al_x)O_4$, donde x está comprendido entre 0,01 y 0,25, preferiblemente entre 0,18 y 0,20,
- entre 30 y el 40% de la espinela de $Co(Al_{2-y}Ti_y)O_4$, donde “y” está comprendida entre 0,01 y 0,15, preferiblemente entre 0,05 y 0,10 y
- entre 0 y 5% de $Co(Ti_{2-z}Al_z)O_5$, donde z estaría comprendido entre 0,01 y 1,99

25

Más preferiblemente el óxido complejo de la invención contendría:

- 65% de la espinela $Co_2(Ti_{1-x}Al_x)O_4$, donde x está comprendido entre 0,01 y 0,25, preferiblemente entre 0,18 y 0,20,

30

- 30% de la espinela de $\text{Co}(\text{Al}_{2-y}\text{Ti}_y)\text{O}_4$, donde “y” está comprendida entre 0,01 y 0,15, preferiblemente entre 0,05 y 0,10 y
- 5% de $\text{Co}(\text{Ti}_{2-z}\text{Al}_z)\text{O}_5$, donde z está comprendida entre 0,01 y 1,99.

5 El óxido complejo de la invención además puede incluir impurezas tales como Fe, Si, P, Na, Ni, Mg, y Ca. Se cree que estas impurezas provienen de las materias primas precursoras de óxido complejo de la invención. Así, por ejemplo, las impurezas de Fe, Si y P suelen venir asociadas a precursores de Ti, las impurezas de Na, Ni, Mg, Fe y Ca a precursores de Co; y las impurezas de Si, Na, Fe, Ca a precursores de Al.

10

Además el óxido complejo de la invención puede contener modificadores. En el contexto de la presente invención el término “modificador” o “elemento modificador” se utiliza para denominar cualquier sustancia precursora que introduzca un metal en el óxido complejo de la invención sin modificar la estructura cristalina del óxido complejo. Ejemplos de elementos modificadores incluyen Li_2O_3 , MgO , SiO_2 , SrO_2 , ZnO , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , Sb_2O_5 , B_2O_3 , ZrO_2 , MnO_2 , SnO_2 y WO_3 . Los elementos modificadores suelen ser utilizados en pigmentos para producir variaciones en las propiedades del color del pigmento, como por ejemplo la tonalidad o la intensidad del color.

15

20 **Composición**

En un aspecto la presente invención proporciona una composición que comprende el óxido complejo de la invención. La composición que comprende el óxido complejo de la invención puede ser sólida o líquida.

25 El óxido complejo de la invención proporciona una coloración azul que permite su utilización como pigmento. Así, en una realización particular la composición de la invención que comprende el óxido complejo de cobalto, aluminio y titanio, caracterizado porque los iones de oxígeno, cobalto, aluminio y titanio de dicho óxido complejo están ordenados entre sí formando al menos una estructura de espinela y, donde dicho óxido complejo presenta una bioaccesibilidad de los elementos que lo conforman inferior al 1% según la normativa de bioaccesibilidad ASTM D5517, y una cesión inferior al 0,2% según la normativa de cesión OECD-29, es un pigmento.

30

La composición o el pigmento de la invención pueden comprender además al menos un modificador. En particular, los modificadores se incorporan a la composición de la invención para variar la tonalidad final de la coloración de la composición sin afectar a la estructura cristalina del óxido complejo de la invención. Así cuando la composición de la invención es un pigmento es posible conseguir variaciones de la tonalidad de la coloración del pigmento empleando modificadores. En una realización particular, la composición de la invención además comprende al menos un modificador seleccionado de entre Li_2O_3 , MgO , SiO_2 , SrO_2 , ZnO , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , Sb_2O_5 , B_2O_3 , ZrO_2 , MnO_2 , SnO_2 y WO_3 .

Además, la composición o el pigmento de la invención pueden contener un vehículo o diluyente. La composición o el pigmento de la invención pueden ser utilizados para la fabricación de tintas o esmaltes de aplicación digital. En una realización particular la composición de la invención comprende el óxido complejo de la invención diluido en diluyentes inorgánicos. Ejemplos de diluyentes inorgánicos adecuados para la composición de la invención incluyen sílice, arcillas, feldespatos, nefelinas, carbonato cálcico, alúmina, caolines, óxido de zinc y otros.

En el contexto de la presente invención se entiende por tinta a un medio líquido que puede contener uno o más pigmentos. Un aspecto de la invención se refiere a la tinta que comprende la composición de la invención, donde dicha composición es un pigmento.

En el contexto de la presente invención se entiende por esmalte al recubrimiento sobre un sustrato producido por la fusión de un polvo sobre un sustrato a través de un proceso de calentamiento a alta temperatura. Por tanto, un aspecto de la invención se refiere al esmalte que comprende la composición de la invención, donde dicha composición es un pigmento. El ejemplo 7 de la presente solicitud muestra esmaltes de la invención que comprenden el pigmento de la invención.

Asimismo, la invención también se refiere a una pasta serigráfica, pasta pigmentaria o tinta para aplicaciones de impresión tipo InkJet que comprende la composición de la invención cuando dicha composición es un pigmento, y ciertos aditivos. En el contexto de la presente invención se entiende por pasta pigmentaria a una pasta que comprende al menos un pigmento y un medio que es habitualmente una resina. La pasta pigmentaria además puede contener

otros aditivos como agentes humectantes y dispersantes. Asimismo, se entiende por pasta serigráfica a una pasta que comprende al menos un pigmento y un medio adecuado para la impresión por serigrafía (vehículo serigráfico). Así, un aspecto de la invención se refiere a una pasta pigmentaria o serigráfica que comprende la composición de la invención donde dicha composición es un pigmento.

En una realización particular, el pigmento de la invención presenta forma de partículas sólidas. Cuando el pigmento de la invención presenta la forma de partículas sólidas, la respuesta óptica del pigmento de la invención puede variar en función del tamaño de partícula del pigmento de la composición de la invención. La siguiente tabla muestra las variaciones colorimétricas (Hunterlab Colorquest Sphere) de una aplicación cerámica (esmalte transparente) al 5% con el pigmento de la invención Co-Ti-Al del ejemplo 7 (P7) y con diferentes tamaños de partícula (Malvern modelo Mastersizer2000).

Pigmento	Granulometría	CieLab*10D65		
		L*	a*	b*
Co-Ti-Al (P7)	d(90)=13,0 μm	30,80	15,50	-32,11
Co-Ti-Al (P7)	d(90)=5,5 μm	29,82	16,35	-32,64
Co-Ti-Al (P7)	d(90)=3,0 μm	29,59	17,32	-33,88

Otro aspecto de la invención se refiere al producto cerámico que comprende el óxido complejo de la invención o la composición que comprende el óxido complejo de la invención. Preferentemente, el producto cerámico comprende la composición de la invención en forma de esmalte, pintura, o cualquier otro tipo de recubrimiento.

La detección y el análisis cuantitativo de los pigmentos de la invención se han realizado mediante un equipo de espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por dispersión de longitudes de onda. Mediante esta técnica, se estimula al material que se quiere medir con rayos X produciéndose un fenómeno de fluorescencia que permite detectar las longitudes de onda específicas de cada elemento. La separación de las longitudes de onda se logra utilizando un cristal analizador que actúa como filtro de difracción. El cristal selecciona las longitudes de onda adecuadas de acuerdo con la Ley de Bragg. El sistema utilizado en la

presente invención es de la marca PANalytical, y dispone de un tubo de rayo X con fuente de Rodio a una potencia de 2,7Kw, y con un tiempo de medida de 17 minutos.

Procedimiento

5 Un aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar el óxido complejo de la invención que comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar Al_2O_3 , Co_3O_4 y TiO_2 o precursores de los mismos,
- 10 b) mezclar los óxidos o precursores de los óxidos de la etapa a) para conseguir una mezcla que comprende 55% de Co_3O_4 y 45% en peso de la mezcla Al_2O_3 y TiO_2 ,
y
- c) calcinar la mezcla de óxidos o precursores de los óxidos de la etapa b) para
obtener un óxido complejo de cobalto, aluminio y titanio donde los iones de
oxígeno, cobalto, aluminio y titanio de dicho óxido complejo están ordenados
15 entre sí formando al menos una estructura de espinela.

En la etapa a) del procedimiento de la invención se proporcionan Al_2O_3 , Co_3O_4 y TiO_2 o precursores de los mismos. En el contexto de a presente invención se entiende por “precursor” a cualquier elemento o compuesto que generen los óxidos Al_2O_3 , Co_3O_4 y TiO_2 al calcinar.
20 Ejemplos de precursores en el procedimiento de la invención incluyen carbonatos, óxidos, óxidos hidratados, metales, sulfatos, cloruros, etc. En particular precursores habitualmente usados de Co_3O_4 incluyen $\text{Co}(\text{OH})_2$ o CoCO_3 . Asimismo, precursores habitualmente usados de TiO_2 incluyen TiH_4O_4 .

25 Según la etapa b) del procedimiento de la invención los óxidos o precursores de los óxidos de la etapa a) se mezclan para conseguir una mezcla que comprende 55% de Co_3O_4 y 45% en peso de la mezcla Al_2O_3 y TiO_2 ,

Las técnicas de mezclado que pueden ser usadas en la etapa b) del procedimiento de la
30 invención son conocidas en el estado de la técnica. Algunos ejemplos de técnicas de mezclado que pueden ser usadas en esta etapa incluyen técnicas de mezclado por vía seca, como por ejemplo con el uso de mezcladoras intensivas, molinos, etc.; o técnicas de mezclado por vía húmeda mediante el uso de tanques de agitación o molinos. Cuando la mezcla se produce por

técnicas de mezclado por vía húmeda, además se requiere una etapa posterior de secado de la mezcla.

En la etapa b) se mezcla la cantidad de óxidos o de precursores necesaria para conseguir una
5 mezcla que comprende 55% de Co_3O_4 y 45% de la mezcla Al_2O_3 y TiO_2 . En una realización particular el contenido de Al_2O_3 es de al menos 21%, y el contenido de TiO_2 está comprendido entre 1 y 24%. En una realización preferida la mezcla de la etapa b) contiene 21% de Al_2O_3 , 24% de TiO_2 y 55% de Co_3O_4 . Las cantidades de óxidos o precursores requeridas para conseguir dichas concentraciones de óxidos metálicos dependen del óxido o precursor
10 utilizado, y son conocidas por el experto en la materia o fácilmente calculables mediante trabajo rutinario en el laboratorio.

Los inventores han encontrado que sorprendentemente para un contenido concreto de Co_3O_4 cuando se disminuye el contenido de Al_2O_3 , y se aumenta el de TiO_2 se genera la estructura espinela Co_2TiO_4 progresivamente disminuyendo al mismo tiempo la formación del pigmento de
15 invención. Del mismo modo, cuando se aumenta el contenido de Al_2O_3 frente a TiO_2 se genera la espinela CoAl_2O_4 disminuyendo al mismo tiempo la formación del pigmento de invención.

En la etapa c) del procedimiento de la invención se calcina la mezcla de la etapa b) de los óxidos o precursores de los óxidos para obtener un óxido complejo de cobalto, aluminio y
20 titanio donde los iones de oxígeno, cobalto, aluminio y titanio de dicho óxido complejo están ordenados entre sí formando al menos una estructura de espinela. La calcinación de la mezcla de óxidos o precursores de la etapa b) se produce en el interior de hornos. Ejemplos de hornos que pueden ser utilizados en la etapa de calcinación incluyen hornos estáticos o dinámicos. Además el proceso de calcinación puede ser un proceso continuo o intermitente. Ejemplos de
25 hornos que pueden ser utilizados en el procedimiento de la invención cuando el proceso de calcinación es continuo incluyen hornos y calcinadores rotativos, hornos túnel y hornos de rodillos. Cuando el proceso de calcinación es intermitente algunos ejemplos de hornos que pueden ser utilizados incluyen hornos caja o muflas u hornos rotativos intermitentes. Asimismo, la temperatura de calcinación, así como el tiempo de residencia o la duración del proceso
30 puede variar dependiendo de los precursores utilizados. En una realización particular, en la etapa c) la mezcla se calcina a una temperatura comprendida entre 750°C y 1350°C entre 1 y 5 horas.

Opcionalmente, la etapa de calcinación puede realizarse en presencia de otros aditivos favorecedores de la reacción, como por ejemplo sustancias fundentes. Estos aditivos favorecedores de la reacción son habitualmente utilizados para reducir la temperatura necesaria para que se produzca la calcinación. Ejemplos de sustancias fundentes adecuadas en el procedimiento de la invención incluyen haluros, halogenuros, nitratos, sulfatos o carbonatos alcalinos y alcalinotérreos. Otros ejemplos de materiales fundentes incluyen óxidos de molibdeno, bismuto o boro.

El procedimiento de la invención además puede incluir una etapa adicional de lavado mediante la cual se elimina cualquier sustancia soluble ajena al óxido complejo de la invención, seguida de una etapa posterior de secado.

El tamaño de partícula del óxido complejo obtenido por el procedimiento de la invención puede asimismo reducirse según convenga. La reducción de tamaño de partícula puede ser realizada mediante técnicas de molienda conocidas en el estado de la técnica. En particular, se prefiere que la reducción del tamaño de partícula se produzca por vía seca o por vía húmeda, siendo en este último caso necesario una etapa adicional de secado.

La invención también se refiere al óxido complejo obtenido por el procedimiento de la invención.

En una realización particular, la composición de la invención que comprende el óxido complejo se prepara por un procedimiento que comprende las etapas a), b) y c) del procedimiento para obtener el óxido complejo de la invención anteriormente descrito.

En otra realización particular, el pigmento de la invención que comprende el óxido complejo se prepara por un procedimiento que comprende las etapas a), b) y c) del procedimiento para obtener el óxido complejo de la invención anteriormente descrito.

Aplicación industrial

El óxido complejo de la invención puede ser utilizado como pigmento para colorear sustratos de diferente naturaleza, tales como cerámicas, esmaltes cerámicos, vidrios, plásticos, resinas, pinturas, etc., tanto mediante su aplicación en masa (directamente o mediante la preparación

de una tinta o pasta pigmentaria), o mediante la impresión superficial de una tinta o polvo de impresión y por diferentes técnicas como serigrafía, inkjet, laser etc... Así, un aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de impresión que comprende la aplicación del pigmento, de la tinta, del esmalte o de la pasta serigrafía o pigmentaria de la invención sobre una superficie. En una realización particular la aplicación del pigmento de la tinta, del esmalte o de la pasta serigrafía o pigmentaria sobre una superficie se realiza mediante impresión Inkjet. En otro aspecto, la invención se refiere al uso del pigmento de la invención en la fabricación de una tinta, una tinta para impresión Inkjet, un esmalte o una pasta serigráfica o pigmentaria.

El óxido complejo de la invención mantiene al cobalto de alta toxicidad fijado a la estructura, limitando la liberación de dicho elemento desde la superficie sobre la que se aplique al medio ambiente, y reduciendo así el impacto contaminante por la liberación de dicho metal. La tabla de la figura 3 evidencia la baja solubilidad de un óxido complejo de la invención frente a otro óxido complejo usado en cerámicas con el mismo contenido de cobalto.

En particular el óxido complejo o la composición de la invención pueden ser aplicados sobre superficies de materiales cerámicos. Asimismo, el óxido complejo o la composición de la invención también pueden ser utilizados para la coloración de vidrios, plásticos, esmaltes de chapa metálica o hierro fundido y cementos. El óxido complejo de la invención proporciona una tonalidad de coloración muy variable pudiendo desarrollar tonalidades desde el azul intenso al verde oscuro sobre la superficie donde se aplica. En este sentido, un aspecto de la invención se refiere al uso del óxido complejo para la aplicación en cerámicas, vidrios, plásticos, esmaltes de chapa metálica o hierro fundido y cementos. En una realización preferida el óxido complejo o la composición de la invención se aplican como esmalte para el recubrimiento de cerámica, como por ejemplo en esmaltes de porcelana sanitaria. Más preferentemente las cerámicas son azulejos, ladrillos, tejas, sanitarios, pavimentos o elementos decorativos. Una realización particular se refiere al uso de la composición para la decoración de cerámicas.

El óxido complejo o composición de la invención pueden ser utilizados para producir la coloración en masa del producto sobre el que se aplica.

La invención también se refiere a la tinta serigráfica o de impresión inkJet que contiene el óxido complejo de la invención. En este sentido, la tinta serigráfica o de impresión InkJet que

contiene el óxido complejo de la invención pueden ser aplicada sobre la superficie de un producto, preferentemente mediante un sistema de impresión adecuado.

A continuación la invención se ilustra mediante ejemplos, que no deben ser interpretados como limitantes de la invención, que viene definida por las reivindicaciones.

EJEMPLOS:

Ejemplo nº1 :

- 10 Mediante una balanza de laboratorio se pesa la formulación identificada como P1 con los siguientes componentes:

Co ₃ O ₄ :	55.00 g
Al ₂ O ₃ :	0.00 g
TiO ₂ :	45.00 g

15

Todos los materiales utilizados en la composición proceden de suministro industrial típico utilizado en la producción de Pigmentos Cerámicos. Debajo se muestra sus características físico/químicas:

20

Co₃O₄:

Co	71,0-72,4	%
Ni	< 0,0100	%
Fe	< 0,0100	%
Cu	< 0,0005	%
Zn	< 0,0005	%
Mn	< 0,0020	%
Na	< 1,6000	%
Mg	< 0,0100	%
Ca	< 0,0100	%
S	< 0,1000	%
Al	< 0,0020	%
Cr	< 0,0100	%
Cd	< 0,0005	%
Densidad aparente	0,6 -1,0 g/cm ³	
Tamaño medio de partícula	< 8,0 µm	
Área superficial	2,0 - 5,0 m ² /g	

25

Al₂O₃:

ÓXIDO / OXIDE	% TÍPICO / TYPICAL
Al ₂ O ₃	>99
Na ₂ O	0,30 – 0,50
Fe ₂ O ₃	0,023
TiO ₂	0,004
CaO	0,012

	TÍPICO / TYPICAL
P.P.C (%) / L.O.I. (%)	< 1
Alúmina Alfa (%) / Alfa Alúmina (%)	< 7
Superficie específica (B.E.T.) (m ² /g) / Specific surface (B.E.T.) (m ² /g)	70
Densidad aparente / Bulk density (g/cm ³)	0,95 – 1,05
Densidad real / Density (g/cm ³)	3,9

TiO₂:

5

Item	Standard
TiO ₂	98.5% min
S	0.06% max
Fe ₂ O ₃	0.05% max
P	1% max
Residuo en un tamiz de 320 de malla (45µm)	0.5% max
Humedad	0.5 % max

Se procede a la mezcla intensiva de esta composición mediante un mezclador de aspas de laboratorio durante un minuto. La mezcla obtenida se introduce en un crisol de alúmina y se somete a un proceso de calcinación en horno caja eléctrico intermitente mediante el siguiente ciclo:

10

	Tinicial	Tiempo	Tfinal
	(°C)	(min)	(°C)
Tramo nº1	ambiente	300	1175
Tramo nº2	1175	60	1175
Tramo nº3	1175	180	ambiente

Finalizado el proceso de calcinación el pigmento obtenido se somete a un proceso de

reducción de tamaño de partícula mediante una molienda vía húmeda. Esta se realiza durante 13 minutos en un bastidor de molinos planetario utilizando una jarra de ágata de 500 cc de volumen y con medio molturante de bolas de alúmina de alta densidad de 6mm de diámetro, según la siguiente carga.

	Carga molienda
Pigmento	50g
Agua	50g
Bolas alúmina 6mm	300g

5 Una vez finalizado el proceso de molturación se procede al secado del pigmento por evaporación sobre bizcocho cerámico y en estufa de laboratorio. La figura 7 muestra la distribución granulométrica medida con el equipo Malvern modelo Mastersizer2000 del pigmento obtenido.

10 **Ejemplo nº2:**

Mediante una balanza de laboratorio se pesa la formulación identificada como P2 con los siguientes componentes:

15

Co_3O_4 :	55.00 g
Al_2O_3 :	10.00 g
TiO_2 :	35.00 g

Se procede con idéntico proceso que para el ejemplo nº1.

20 **Ejemplo nº3:**

Mediante una balanza de laboratorio se pesa la formulación identificada como P3 con los siguientes componentes:

25

Co_3O_4 :	55.00 g
Al_2O_3 :	20.00 g
TiO_2 :	25.00 g

Se procede con idéntico proceso que para el ejemplo nº1.

30

Ejemplo nº4:

Mediante una balanza de laboratorio se pesa la formulación identificada como P4 con los siguientes componentes:

	Co ₃ O ₄ :	55.00 g
	Al ₂ O ₃ :	30.00 g
5	TiO ₂ :	15.00 g

Se procede con idéntico proceso que para el ejemplo nº1.

Ejemplo nº5:

10 Mediante una balanza de laboratorio se pesa la formulación identificada como P5 con los siguientes componentes:

Co ₃ O ₄ :	55.00 g
Al ₂ O ₃ :	40.00 g
TiO ₂ :	5.00 g

15 Se procede con idéntico proceso que para el ejemplo nº1

Ejemplo nº6:

20 Mediante una balanza de laboratorio se pesa la formulación identificada como P6 con los siguientes componentes:

Co ₃ O ₄ :	55.00 g
Al ₂ O ₃ :	45.00 g
TiO ₂ :	0.00 g

Se procede con idéntico proceso que para el ejemplo nº1

25

Ejemplo nº7:

Mediante una balanza de laboratorio se pesa la formulación identificada como P7 con los siguientes componentes:

30	Co ₃ O ₄ :	55.00 g
	Al ₂ O ₃ :	21.00 g
	TiO ₂ :	24.00 g

Se procede con idéntico proceso que para el ejemplo nº1

En la figura nº1 se muestra el análisis por DRX de los Pigmentos P1 a P6 resultantes tras la elaboración de los ejemplos nº1 a nº6. Este análisis DRX muestra que para un contenido en Co_3O_4 del 55% en fórmula el mayor rendimiento en el óxido complejo de invención Co-Ti-Al se obtiene para valores de Al_2O_3 superiores al 20%.

5

En la figura 3 se muestra el análisis por DRX del pigmento P7 resultante de la elaboración del ejemplo nº7. En la tabla de la figura 3 se detallan los ensayos de bioaccesibilidad (ASTM D5517) y cesión (OECD-29) para el pigmento P7 y otro pigmento Olivino de Co-Si con igual contenido de Co_3O_4 y de uso mayoritario en el sector cerámico.

10

En la figura 4 se detallan valores colorimétricos de varias aplicaciones cerámicas del pigmento P7, frente a un pigmento azul de Olivino de Co-Si con igual contenido de Co_3O_4 y de uso mayoritario en el sector cerámico. Los valores colorimétricos obtenidos evidencian que el pigmento de invención tiene valores colorimétricos próximos al pigmento de Olivino de Co-Si.

15

El proceso de aplicación cerámica utilizado se detalla a continuación:

Se procede del siguiente modo:

20

I. En una jarra de ágata de 500 cc. de capacidad con 235-240 g. de bolas (aprox.) de alúmina de alta densidad (repartidos aproximadamente en 80% de bolas de 18 mm y 20% de bolas de 9 mm) se introduce el pigmento y esmalte correspondiente a cada aplicación y se añade agua hasta un contenido en sólidos del 50%.

II. La mezcla se moltura durante 5 minutos aproximadamente utilizando un bastidor de molino planetario rápido de laboratorio.

25

III. Esta operación se realiza tanto para el pigmento a ensayar (P7) como para el utilizado como referencia de control (Olivino Co-Si).

IV. Se aplican (esaltan) las dos composiciones molturadas en una pieza cerámica previamente bizcochada según la aplicación deseada (patín, pistola, lengua, etc.,)

V. Se procede a la cocción de las piezas aplicadas según el ciclo correspondiente a cada esmalte utilizado

30

Los valores colorimétricos se obtuvieron mediante un Colorímetro Hunterlab Colorquest Sphere, los parámetros del equipo utilizados en las mediciones son los siguientes:

- Lámpara D 65 .
- Ángulo de inclinación 10°.
- Reflectancia especular incluida.
- Filtro UV incluido.
- Sistema medición CieLab*

5

10

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Óxido complejo que comprende cobalto, aluminio y titanio, caracterizado porque los iones de oxígeno, cobalto, aluminio y titanio de dicho óxido complejo están ordenados entre sí formando al menos una estructura de espinela, y donde dicho óxido complejo presenta una bioaccesibilidad de los elementos que lo conforman inferior al 1% según la normativa de bioaccesibilidad ASTM D5517, y una cesión inferior al 0,2% según la normativa de cesión OECD-29.
- 10 2. Óxido complejo según la reivindicación 1 caracterizado porque los iones de oxígeno, cobalto, aluminio y titanio de dicho óxido complejo están ordenados entre sí formando dos estructuras de espinela.
- 15 3. Óxido complejo según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 que presenta la fórmula $[\text{Co}^{2+}] [\text{Co}^{3+}\text{Al}^{3+}\text{Ti}^{3+}]_2\text{O}_4$.
- 20 4. Composición que comprende el óxido complejo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 5 5. Composición según las reivindicación 4 además comprende al menos un modificador seleccionado de entre Li_2O_3 , MgO , SiO_2 , SrO_2 , ZnO , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , NiO , Sb_2O_5 , B_2O_3 , ZrO_2 , MnO_2 , SnO_2 y WO_3 .
- 25 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, donde dicha composición es un pigmento.
7. Tinta que comprende la composición según la reivindicación 6.
- 30 8. Esmalte que comprende la composición según la reivindicación 6.
9. Pasta pigmentaria o serigráfica que comprende la composición según la reivindicación 6.

35

10. Producto cerámico que comprende el óxido complejo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o la composición según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.
11. Procedimiento para preparar el óxido complejo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende:
 - a) proporcionar Al_2O_3 , Co_3O_4 y TiO_2 o precursores de los mismos,
 - b) mezclar los óxidos o precursores de los óxidos de la etapa a) para conseguir una mezcla que comprende 55% de Co_3O_4 y 45% en peso de la mezcla Al_2O_3 y TiO_2 , y
 - c) calcinar la mezcla de óxidos o precursores de los óxidos de la etapa b) para obtener un óxido complejo de cobalto, aluminio y titanio donde los iones de oxígeno, cobalto, aluminio y titanio de dicho óxido complejo están ordenados entre sí formando al menos una estructura de espinela.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde la mezcla de la etapa b) contiene 21% de Al_2O_3 , 24% de TiO_2 y 55% de Co_3O_4 .
13. Procedimiento de preparación del pigmento según la reivindicación 6, que comprende la preparación del óxido complejo según cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12.
14. Procedimiento de impresión que comprende la aplicación del pigmento según la reivindicación 6, de la tinta según la reivindicación 7, del esmalte según la reivindicación 8 o de la pasta serigráfica o pigmentaria según la reivindicación 9, sobre una superficie.
15. Procedimiento de impresión según la reivindicación 14 donde la aplicación del pigmento, de la tinta, del esmalte o de la pasta serigráfica o pigmentaria sobre una superficie se realiza mediante impresión Inkjet.
16. Uso del óxido complejo de cobalto, aluminio y titanio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, o de la composición según las reivindicaciones 4 a 6, para su aplicación en cerámicas, vidrios, plásticos, esmaltes de chapa metálica o hierro fundido y cementos.
17. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 para la decoración de cerámicas.

18. Uso del pigmento según la reivindicación 6 en la fabricación de una tinta, una tinta para impresión Inkjet, un esmalte, o una pasta serigráfica o pigmentaria.

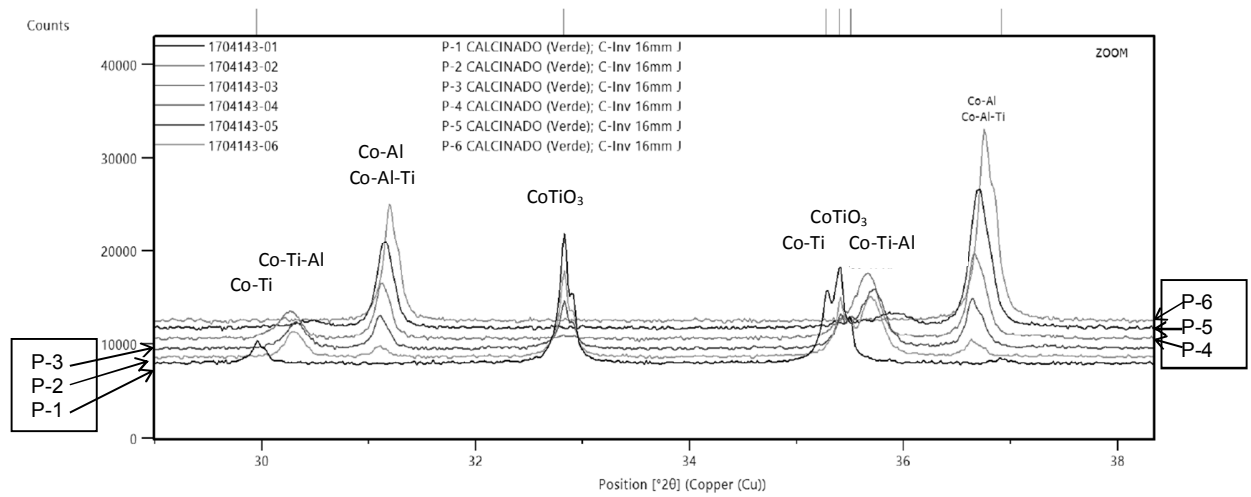


Figura 1

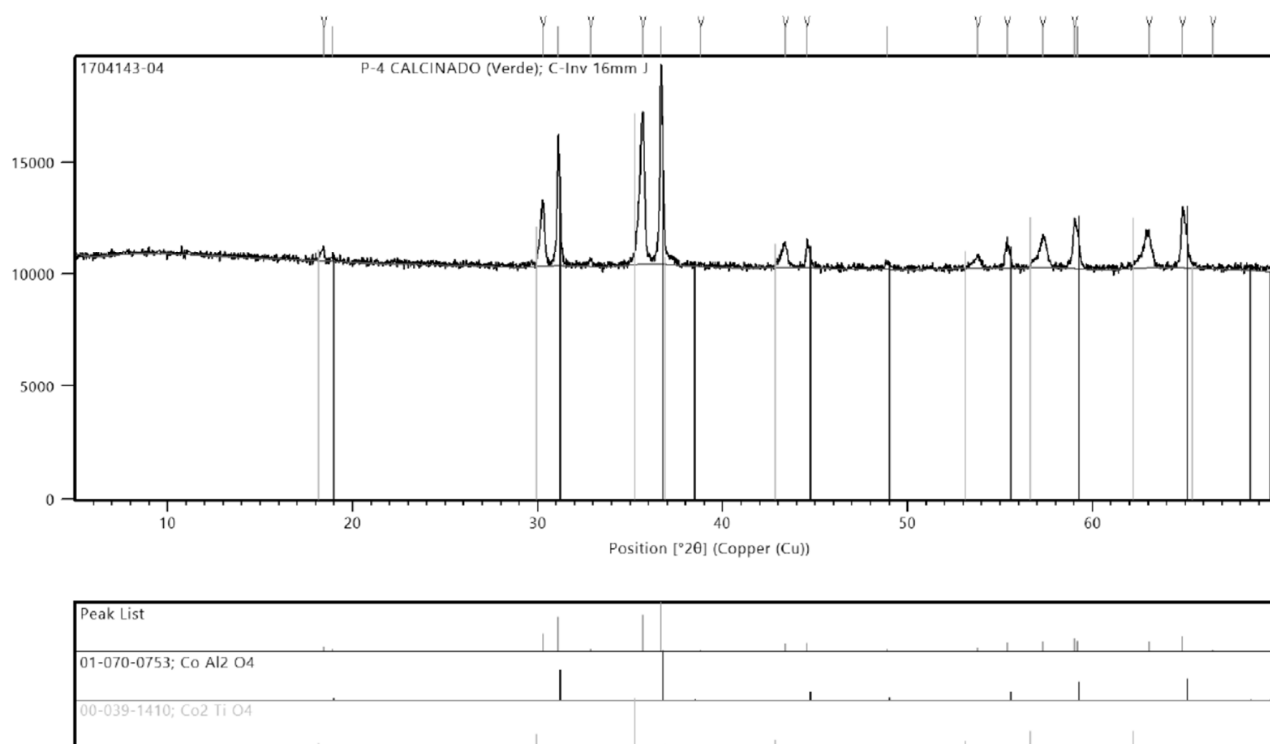
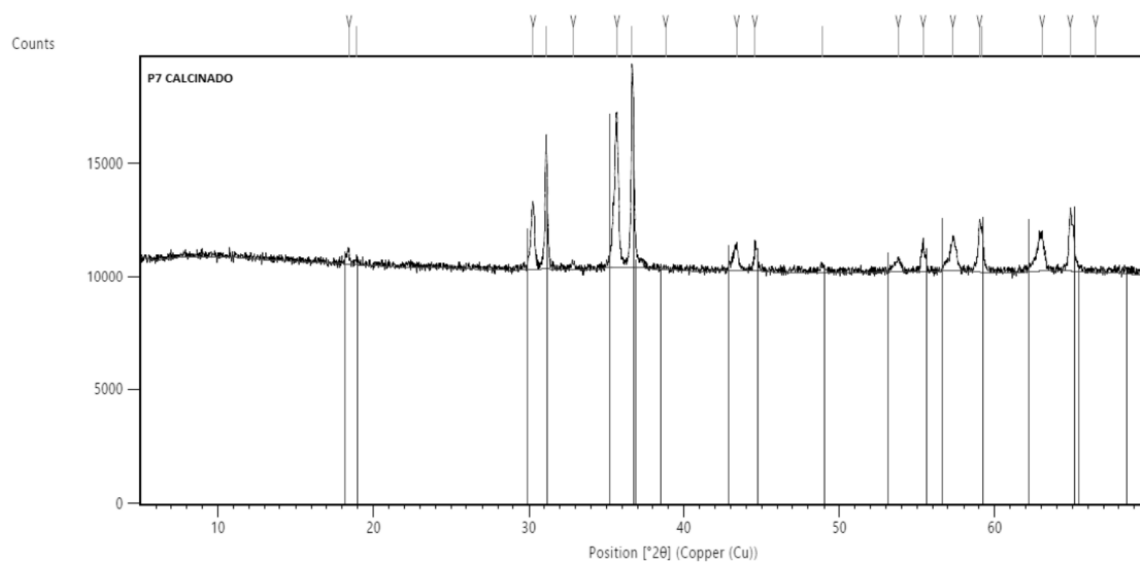


Figura 2



	ASTM D5517		OECD-29	
MATERIAL	SOLUBILIDAD (ppm)	SOLUBILIDAD (%)	PH ÁCIDO (mg/l)	PH BÁSICO (mg/l)
Co-Ti-Al (P7)	10,60	0,52	0,119	0,080
Co-Si	538,00	26,80	1,695	0,741

Figura 3

Loza - Gres

a. Aplicación	Esmalte blanco al 3%					
	Aplicación a pistola en proveta pasta cliente			Aplicación a patín 06 en pieza porcelánico		
b. Cocción	Horno Cerexport , ciclo 6h, Tmax 1150°C			Mufla , ciclo 9h, Tmax 1190°C (Tbuller 1160°C)		
c. Colorimetria	L	a	b	L	a	b
Co-Si	51.26	6.45	-25.78	50.32	5.89	-22.70
Co-Ti-Al (P7)	51.04	6.41	-25.76	50.17	5.55	-22.02

a. Aplicación	Esmalte transparente al 6%, dispersión					
	Aplicación a pistola en proveta pasta cliente			Aplicación a patín 06 en pieza porcelánico		
b. Cocción	Horno Cerexport , ciclo 6h, Tmax 1150°C			Mufla , ciclo 9h, Tmax 1190°C (Tbuller 1160°C)		
c. Colorimetria	L	a	b	L	a	b
Co-Si	27.78	2.33	-5.75	30.33	4.87	-10.21
Co-Ti-Al (P7)	28.21	3.36	-9.11	30.59	4.36	-10.23

Loza - Faiança

a. Aplicación	Esmalte blanco al 3%, dispersión , aplicación lengua en plato del cliente		
b. Cocción	Horno Primagera, ciclo 6h, Tmax 1040°C		
c. Colorimetria	L	A	b
Co-Si	59.75	5.20	-26.05
Co-Ti-Al (P7)	59.91	5.09	-25.81

a. Aplicación	Esmalte transparente al 6%, dispersión , aplicación lengua en plato del cliente		
b. Cocción	Horno Primagera, ciclo 6h, Tmax 1040°C		
c. Colorimetria	L	A	b
Co-Si	36.13	11.89	-31.98
Co-Ti-Al (P7)	36.87	10.89	-30.81

Figura 4

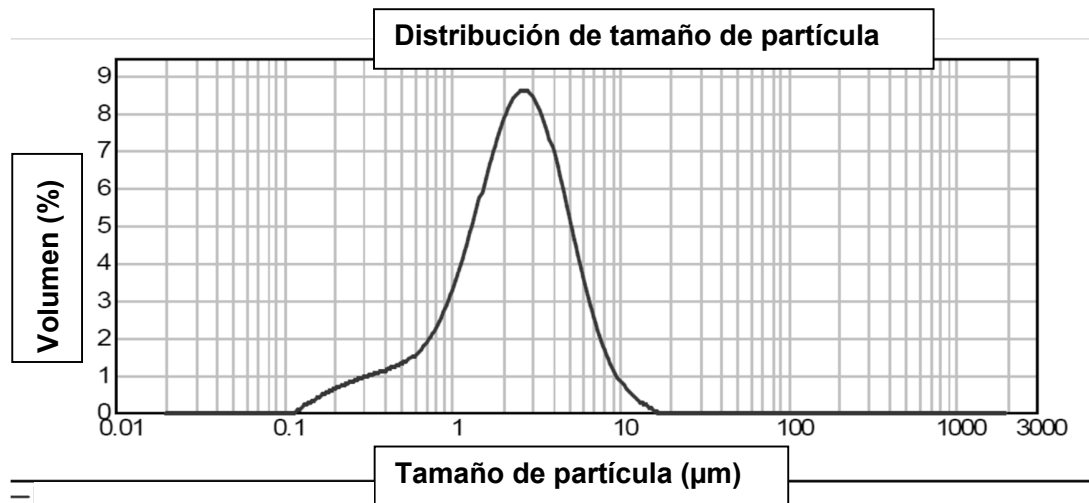


Figura 5