

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 647**

21 Número de solicitud: 201830097

51 Int. Cl.:

C03C 1/04 (2006.01)

C04B 41/51 (2006.01)

C09D 1/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

02.02.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.08.2019

71 Solicitantes:

**MEGACOLOR, S.L. (100.0%)
PLNO. IND. EL COLOMER - C/ CEUTA, 13
12200 ONDA (Castellón) ES**

72 Inventor/es:

**BELDA PEÑA, Adriana y
DAVID DíEZ, Carlos Javier**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **PIGMENTO PARA TINTAS DE EFECTO METALIZADO, TINTA QUE LO COMPRENDE Y MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LOS MISMOS**

57 Resumen:

Pigmento para tintas de efecto metalizado, tinta que lo comprende y métodos de obtención de los mismos. La invención trata de un pigmento con efecto metálico para la obtención de composiciones de esmalte metalizadas, preferentemente para tintas inkjet, que se emplean en la decoración de productos cerámicos y vitrocerámicos, y que comprende en su formulación los siguientes componentes: P_2O_5 , en una cantidad comprendida entre 30% y 75%; Fe_2O_3 , en una cantidad comprendida entre 10% y 60%; y Na_2O , en una cantidad comprendida entre 0,5% y 25% en peso del peso total del pigmento. Es asimismo objeto de la invención el método de obtención del pigmento, así como la tinta que lo comprende y el método de preparación de la misma, que es preferiblemente una tinta inkjet. También se recoge en esta invención el producto cerámico o vitrocerámico con efecto metalizado gracias a la tinta que contiene el pigmento de interés, y el método de fabricación del producto, que es preferiblemente una baldosa cerámica.

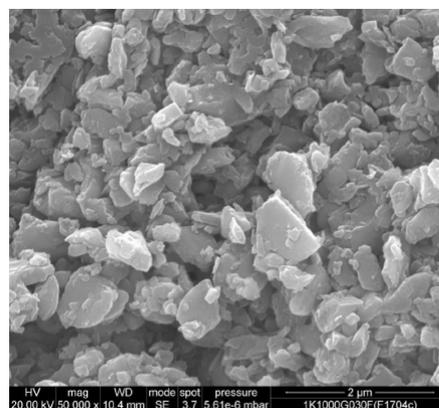


Fig. 4

DESCRIPCIÓN

PIGMENTO PARA TINTAS DE EFECTO METALIZADO, TINTA QUE LO COMPRENDE Y MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LOS MISMOS

5

Sector técnico de la invención

La presente invención se engloba en la Industria química, y más concretamente pertenece al campo de la fabricación de pigmentos y tintas de decoración de materiales cerámicos y vitrocerámicos, que confieren un efecto metalizado a dichos materiales. De manera particularmente importante, se aplica a tintas de impresión por inyección de tinta (inkjet).

Antecedentes de la invención

Desde hace algunos años en el proceso de decoración digital de baldosas cerámicas se utilizan tanto tintas pigmentadas como no pigmentadas, las cuales se usan para la obtención de efectos decorativos diferentes a los meramente cromáticos, siendo uno de ellos el efecto metalizado. Dicho efecto se produce cuando sobre la superficie de las piezas se forma una fina película de material metálico suspendido en el seno de la fase vítrea que produce un reflejo característico de la luz (C. Gargori, S. Cerro, R. Galindo, A. García, G. Monrós: "La microestructura de metalizados en cerámica plana vidriada". Cerámica Información, vol. 356, pp. 53-63, 2009).

De acuerdo con la bibliografía existente, en la superficie de las piezas con efecto metálico depositado en capa delgada se observan cristales de hematita, cristales aciculares de Fe y P y cristales dendríticos que contienen Al, Si y Na (A. Moreno et al.: "Estudio de las propiedades interfaciales y superficiales en sistemas cerámicos multicapa". Ponencia de Qualicer 2016: Congreso Nacional de la Calidad del azulejo y del pavimento cerámico), siendo probablemente los dos primeros los responsables del reflejo metálico. El mecanismo de formación de dicho efecto podría estar originado por una separación de fases muy acusada producida en una fase vítrea por el elevado contenido en P_2O_5 , seguido de una cristalización superficial de la fase o fases cristalinas responsables mayoritariamente del brillo metálico ($Fe_2Fe(P_2O_7)_2$) (M.J. Cabrera, et al.: "Obtención de esmaltes de aspecto metálico en baldosas fabricadas por monococción". Ponencia de Qualicer 2006: Congreso Nacional de la Calidad del azulejo y del pavimento cerámico). Para que se produzca una separación de fases, seguido de una cristalización, es necesario que la composición de partida esté situada en una región de inmiscibilidad de diagrama de

fases correspondiente y que la fase vítrea en estado líquido (a la temperatura de formación de la fase cristalina) tenga una viscosidad lo suficientemente baja para permitir la movilidad iónica y el reordenamiento cristalino (Macmillan, P.W.: "Ceramic glazes". Academic Press, 1979).

5

Tradicionalmente, para la obtención de este efecto se utilizan composiciones, como son por ejemplo los esmaltes, que contienen todos los componentes esenciales necesarios en crudo, y se ajusta la composición para que se produzca la separación de fases y cristalización durante el ciclo de cocción del producto cerámico, a la temperatura máxima del ciclo térmico. Aún siendo muy útiles estos esmaltes, en el caso de que además estas composiciones se tengan que aplicar mediante técnicas de impresión por inyección de tinta (*printing inkjet*, en inglés), existe el problema de que el tamaño de partícula inicial debe de ser mucho más reducido de lo habitual ($< 1 \mu\text{m}$), y como además la cantidad de material depositado mediante esta técnica es reducida, se dificulta considerablemente la obtención del citado efecto metálico. En efecto, el titular de la presente invención comprobó técnicamente la problemática para la obtención de tintas para inkjet a partir de esmaltes metalizados, mediante molienda, debido a dificultad para conseguir una distribución de tamaño de las partículas estrecho y homogéneo, inferior a $1 \mu\text{m}$. Los esmaltes están constituidos por materias primas de diferente naturaleza y granulometría que requieren condiciones de molienda distintas, e incluso cuando se consiguen molturar las partículas más gruesas, las partículas finas empiezan a aglomerarse, de manera que no se consigue un tamaño homogéneo. Por tanto, la preparación de tintas inkjet a partir de las composiciones de esmaltes que desarrollan el efecto metálico no es tan evidente.

25 Para evitar estos problemas, algunas empresas del sector han desarrollado pigmentos metálicos, los cuales permanecen en el producto al que se aplican tras la cocción cerámica para producir el efecto deseado.

Existen numerosas referencias que describen el procedimiento de obtención del efecto metalizado en baldosas cerámicas y explican el mecanismo de desarrollo del citado efecto. Entre estas referencias, existen diversas patentes que además divulgan composiciones en tintas inkjet, siendo las más relevantes las siguientes: Concretamente, los documentos ES2453390A1 y WO2006/126189A1 tratan de composiciones de tintas inkjet para la obtención de efectos metálicos basadas en compuestos organometálicos. Por su parte, en la solicitud europea EP2679566A1 se detallan composiciones de tintas inkjet para la

obtención de efectos ópticos en baldosas cerámicas conteniendo diferentes materias primas inorgánicas, siendo una de ellas un óxido metálico. La solicitud española ES2373897A1 describe el procedimiento para la producción de una suspensión metálica para la decoración por inyección de elementos cerámicos caracterizada por la
5 incorporación de nano-partículas de metales nobles. En cuanto a la solicitud de patente internacional WO 2014/107165A1, se recopilan composiciones de esmaltes para la obtención del efecto metálico que contienen fosfato de hierro (FePO_4) y una frita rica en óxido de P_2O_5 (SiO_2 : 30-45%; Al_2O_3 : 5-20%; P_2O_5 : 10-30%; Li_2O_3 : 1-4%; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$: 5-15%; $\text{CaO}+\text{MgO}$: 5-15%), mientras que en la solicitud internacional WO2015/162326A1
10 dicho efecto se obtiene a partir de tintas preparadas con esmaltes que contienen diversas materias primas; concretamente, se detalla un ejemplo de tinta en la cual la parte sólida está compuesta por metafosfato de aluminio (9%), criolita (4%), cuarzo (6%), feldespato sódico (15,7%), fosfato bicálcico (6,8%) y óxido de hierro (7,9%) (porcentaje en la tinta global).

15

Como documentos de patente más representativos en los que se introduce el concepto de pigmento para la obtención del efecto metálico destacan los siguientes: la patente europea EP2000443B1 se refiere a composiciones típicas de vidriados metálicos para ser usados en la industria cerámica, incluyendo entre las materias primas un pigmento sintético,
20 aunque en este caso no se utiliza en tintas inkjet. En la solicitud de patente europea EP2562144A2 la obtención del efecto metálico en cerámica se realiza a partir de la composición de un vidriado base que contiene parte de los óxidos necesarios y una tinta metálica en cuya composición interviene o bien un ferrofluido o bien un pigmento metálico de distintas composiciones, existiendo dos alternativas: pigmento del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$
25 o bien pigmento del sistema $\text{Li}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Por último, la solicitud de patente EP3199594A1 divulga composiciones de pigmentos y tintas que se engloban en el sistema $\text{Li}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ para la obtención del efecto metálico en productos cerámicos. Dicha referencia especifica la necesidad del uso del Li_2O para la obtención de pigmentos fáciles de molturar y con tamaño de partícula reducido y adecuado a la tecnología de impresión
30 inkjet. Se utilizan como materias primas carbonato de litio, fosfato monoamónico y óxido férrico. Por una parte, el Li es un componente estratégico que cada vez se está utilizando más en aplicaciones energéticas, por lo que el precio de las materias primas que lo aportan está en alza y es inestable, y por otra, existe el problema mediambiental derivado del uso de las mismas, ya que con la combinación propuesta se liberan gases de efecto
35 invernadero (CO_2 y NO_x), procedentes de las propias materias primas, el CO_2 del carbonato

de Litio y el NO_x del fosfato monoamónico, componente que tiene aproximadamente un 15% de amoníaco en su composición, el cual presumiblemente se libera en forma de gas en el proceso de calcinación, lo que complica de forma importante el proceso de producción al requerir un lavador de gases en chimenea y presentar siempre el riesgo de formación de ácido nítrico, que también debería eliminarse y depurarse por chimenea.

En vista de las consideraciones anteriores sobre el estado actual del campo técnico de decoración y tintado de productos cerámicos, la presente invención propone el desarrollo de nuevos materiales, como pigmentos, compuestos intermedios de reacción y tintas (preferentemente inkjet), que aportan un efecto metalizado a dichos productos cerámicos sin los inconvenientes que generan las tintas y esmaltes conocidos hasta el momento. Concretamente, se ha sintetizado un pigmento que actúa como compuesto precursor del efecto metálico en tintas cuando éstas se aplican en cerámica, dicho efecto consiguiéndose así a partir de un único componente de naturaleza inorgánica, lo cual facilita el proceso de preparación de dicha tinta metálica y evita la formación de emisiones nocivas.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere principalmente a un pigmento, de naturaleza inorgánica, cuya composición está basada en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, sintetizado con el objetivo de ser utilizado como único componente de naturaleza inorgánica en la formulación de productos que confieren efecto metalizado, preferentemente tintas, y más preferiblemente tintas inkjet, para decorar productos cerámicos. Este pigmento actúa como un compuesto intermedio de reacción en el complejo proceso de desarrollo del efecto metalizado en productos cerámicos y vitrocerámicos, como son las baldosas cerámicas.

Así, en un primer objeto, la invención trata de un pigmento con efecto metálico para la obtención de composiciones de esmalte metalizadas, preferentemente para tintas y más preferiblemente para tintas de impresión por inyección de tinta (tintas inkjet), que se emplean en la decoración de productos cerámicos y vitrocerámicos. Dicho pigmento comprende en su formulación los siguientes componentes como elementos esenciales para conseguir el efecto metálico:

- P_2O_5 , en una cantidad comprendida entre 30% y 75% en peso del peso total del pigmento;
- Fe_2O_3 , en una cantidad comprendida entre 10% y 60% en peso del peso total del pigmento; y

- Na_2O , en una cantidad comprendida entre 0,5% y 25% en peso del peso total del pigmento.

El pigmento se encuentra en estado sólido, y al tratarse de un compuesto homogéneo, puede ser utilizado como componente en tintas, preferiblemente en tintas inkjet cerámicas, es decir tintas inkjet para efectos decorativos (metalizados) en elementos cerámicos. Esto supone una ventaja en el campo ya que facilita enormemente el proceso de producción de la tinta, permitiendo que la molienda de las mismas se pueda realizar con facilidad hasta el tamaño de partícula requerido por los cabezales de impresión (inferior a $1\ \mu\text{m}$), cumpliendo además con el resto de propiedades exigidas a esta tipología de productos. El pigmento tiene un tamaño de partícula comprendido entre 1 y $15\ \mu\text{m}$, preferentemente inferior a $10\ \mu\text{m}$ y más preferentemente todavía de $8\ \mu\text{m}$ (determinado por difracción de láser).

La principal novedad que incorpora la presente invención es que por primera vez se ha sintetizado un pigmento cuya composición se basa en la relación de óxidos (sistema de aleación) $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ para ser utilizado como componente intermedio de reacción en la formulación de tintas, preferentemente inkjet, para la obtención del efecto metálico en productos cerámicos. Dicha composición se basa en el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ y añade como componente fundente el Na_2O , de fácil disponibilidad y suministro.

La diferencia que presenta esta composición frente a un pigmento cerámico tradicional es que, aunque se mantenga constante la composición química, no lo hace su ordenamiento espacial cuando es utilizado, ya que las fases cristalinas que lo componen no permanecen estables tras la cocción del producto cerámico cuando se decora con el pigmento o la tinta que lo contiene, transformándose en otras fases cristalinas, siendo el conjunto de una o varias de estas fases las responsables del efecto metalizado en la cerámica. El pigmento, entendido como compuesto precursor del efecto metalizado, no tiene por qué mantenerse inerte durante la cocción cerámica, y en la mayoría de los casos evoluciona, cambiando sus fases cristalinas, desaparece tras cumplir el objetivo para el que ha sido diseñado: aportar todos los componentes necesarios para la obtención de dicho efecto, a la temperatura de cocción, y en las proporciones adecuadas.

Preferiblemente, el porcentaje relativo de Fe_2O_3 respecto a la suma ($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) está comprendido entre 30% y 50%. En una realización más preferida de la invención descrita, el porcentaje relativo de Fe_2O_3 respecto a la suma ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$) es de aproximadamente

42% ó 34%. Se ha comprobado que las cantidades descritas para los elementos esenciales del pigmento coinciden con aquellas en las que se produce el eutéctico de mínima temperatura según el diagrama de fases $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ y, por tanto, permiten obtener una fase líquida de mínima viscosidad susceptible de provocar la máxima movilidad iónica para la cristalización de las nuevas fases responsables del efecto metalizado en el producto cerámico. Concretamente, las cantidades descritas para los elementos del pigmento parecen estar próximos o coincidir con los dos eutécticos del sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, que se producen a los contenidos relativos de Fe_2O_3 respecto a la suma ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{+P}_2\text{O}_5$) de aproximadamente 42% y 34%, que son las temperaturas mínimas de obtención de fase líquida y son en ambos casos sobre 950 °C. El efecto se produciría porque a la temperatura de cocción el P_2O_5 provocaría una separación de fases en el vidrio y se obtendrían dos vidrios de distinta composición química y en las interfaces que se irían formando, cristalizarían la hematita y otras fases (con efectos metálicos), de tal modo que para estas composiciones se obtendría la mayor cantidad de fase líquida, por lo que se facilitaría la aparición de las nuevas fases con su orientación preferente y el citado efecto metálico.

En una realización preferida, el pigmento se compone única y exclusivamente de los elementos antes definidos como esenciales, de tal forma que dicho pigmento consiste exclusivamente en la composición anterior y la suma de estos elementos es igual al 100% en peso del peso total del pigmento. Preferiblemente, la cantidad de P_2O_5 puede estar comprendida entre 40% y 55% en peso del peso total del pigmento. Asimismo, la cantidad de Fe_2O_3 puede estar comprendida entre 20% y 40% en peso del peso total del pigmento, mientras que la cantidad de Na_2O puede estar comprendida entre 3% y 20% en peso del peso total del pigmento.

En otra realización particular de la invención, el pigmento puede comprender otros elementos. Así, a la composición descrita hasta ahora se le puede añadir uno o más componentes que favorecen la formación de vidrio durante el proceso de cocción en el que se produce el efecto metalizado por separación de fases y recristalización, por ejemplo preferiblemente al menos uno de los óxidos SiO_2 y Al_2O_3 , o bien uno o más componentes que favorecen la regulación de la fundencia del conjunto, como es por ejemplo al menos uno de los elementos seleccionados dentro del grupo compuesto por: K_2O , B_2O_3 , PbO , CaO , MgO , BaO , ZnO , entre los más importantes). A su vez, la composición final puede contener uno o más componentes considerados como inertes en el desarrollo del efecto

metalizado, que son habituales en las composiciones de esmaltes cerámicos, como por ejemplo preferiblemente ZrO_2 o similares.

En una realización particular, el pigmento comprende preferentemente al menos un óxido adicional de un metal, que de manera más preferida está comprendido entre 3% y 6% en peso, como por ejemplo puede ser de forma más preferida al menos uno de los óxidos seleccionados dentro del grupo compuesto por: óxido de aluminio (Al_2O_3), que puede estar presente en una cantidad de hasta 10% en peso del peso total del pigmento; óxido de silicio (SiO_2), en una cantidad de hasta el 15%; y uno o varios de los óxidos siguientes, los cuales podrían ser favorables para regular la fundencia del conjunto: K_2O , B_2O_3 , PbO , CaO , MgO , BaO y ZnO , en un contenido total en peso del total de la composición de hasta 20%. De manera más preferida aún, el pigmento puede comprender en su formulación al menos un compuesto de los siguientes:

- Al_2O_3 , en una cantidad de hasta 10% en peso del peso total del pigmento;
- al menos un compuesto seleccionado dentro del grupo compuesto por CaO , MgO , BaO y ZnO , en una cantidad comprendida entre 0-15% en peso del peso total del pigmento; y
- un compuesto fundente, que está compuesto de B_2O_3 y un compuesto seleccionado dentro del grupo compuesto por Ca_2O , Mg_2O , Ba_2O , Zn_2O y Na_2O , en una cantidad de hasta 20% en peso del peso total del pigmento.

En una realización particular de la invención, el pigmento presenta una de las siguientes formulaciones preferidas específicas, que han sido numeradas de 1 a 6:

Tabla 1.- Composiciones preferidas en % de varias realizaciones del pigmento objeto de la invención

Óxidos	Intervalo	%* N°1	%* N°2	%* N°3	%* N°4	%* N°5	%* N°6
P_2O_5	40-55	47,4	50,9	48,6	48,2	46,2	47,3
Fe_2O_3	20-40	35,0	30	35	33,4	32,9	32,9
Na_2O	3-20	13,7	15,2	10,6	7,7	6,2	3,1
CaO	0-15	0	0	0	4,8	10,2	10,2
Al_2O_3	0-10	3,9	3,9	5,8	5,9	4,5	6,5

* % en peso del peso total de pigmento

Estas composiciones se preparan preferiblemente a partir de materias primas de naturaleza cerámica inorgánica que aportan los óxidos descritos. En algunos casos, estas materias primas pueden contener pequeñas impurezas de otros componentes, cuya suma total deberá ser inferior a 5%.

5

Así, un segundo objeto de la presente invención está constituido por un método de obtención del pigmento con efecto metálico antes descrito, en cualquiera de sus variantes, que comprende:

- 10 - mezclar, en estado sólido, al menos un compuesto que es una fuente de óxido de hierro con uno o más compuestos que son fuente de óxido de fósforo y/u óxido de sodio (es decir, al menos un compuesto que es fuente de óxido de fósforo y óxido de sodio, o un compuesto que es fuente de óxido de fósforo y un compuesto que es óxido de sodio), y
- 15 - calcinar a una temperatura comprendida entre 450°C y 1000°C, durante un tiempo mínimo de 2 horas, estando preferiblemente comprendido entre 2 y 20 horas, incluidos ambos límites.

En esencia, el proceso de producción consiste en un método habitual de la industria cerámica, y se basa en la reacción en estado sólido de las materias primas necesarias para 20 obtener los óxidos que conforman el pigmento, íntimamente mezcladas, durante un proceso de calcinación realizado a baja temperatura, entendida “baja temperatura” como una temperatura de calcinación de al menos 450 °C pero igual o inferior a 800°C. Gracias a esta etapa de calcinación de las materias primas del pigmento, se consigue una mezcla homogénea que permite obtener el tamaño de partícula requerido, cuando se someta al 25 proceso de molienda.

Por “una fuente de” debe entenderse una materia prima que contenga o aporte en la reacción de obtención del pigmento (calcinación) el óxido en cuestión, ya sea de fósforo, de hierro o de sodio. Dichas materias primas o fuentes son preferentemente: uno o varios 30 fosfatos (más preferentemente fosfato de aluminio), óxido de hierro, materia prima fuente de sodio, materia prima fuente de calcio, y/o material vítreo o frita para equilibrar la composición. Estos componentes, en las condiciones de calcinación y de mezcla adecuadas, resultan en un pigmento que presenta la composición antes descrita.

Preferentemente, en la primera etapa de mezcla se añade al menos otro compuesto que es una fuente de uno o varios óxidos metálicos adicionales. Así, preferentemente en la primera etapa se añade un compuesto que es una fuente de óxido de calcio, y/o un compuesto que es una fuente de óxido de aluminio. Alternativamente, una de las tres

5 fuentes o materias primas esenciales utilizadas en el proceso puede contener al menos un metal adicional, de tal forma que es también una fuente o materia prima de un óxido de un metal adicional en el pigmento. Dicho metal (u óxido de un metal adicional) es óxido de aluminio, de tal forma que preferentemente la fuente que lo comprende es fosfato de aluminio (actúa como fuente de fósforo y como fuente de aluminio).

10

En una realización particular, la fuente de fósforo, que es fosfato de aluminio, está presente en la mezcla en una proporción comprendida entre 20% y 30% en peso del total de la mezcla; la fuente de óxido de hierro, que es propiamente óxido de hierro, está presente en la mezcla en una proporción comprendida entre 30% y 35% en peso del total de la mezcla;

15 y la fuente de sodio, está presente en la mezcla en una proporción comprendida entre 35% y 50% en peso del total de la mezcla. En este caso particular, el fosfato de aluminio actúa como fuente de óxido de fósforo y como fuente de óxido de aluminio.

20

El método descrito puede incluir preferentemente la adición a la mezcla de la primera etapa de compuestos mineralizadores para activar la reacción de formación de las fases cristalinas necesarias y para disminuir el tiempo de formación de las mismas.

25

De forma más particular aún, el proceso se lleva a cabo con las siguientes materias primas, que suman el 100% de la mezcla de compuestos a mezclar para obtener el pigmento por calcinación:

Tabla 2.- Tipo y porcentaje de materias primas utilizadas en el método descrito para la obtención del pigmento, de tres realizaciones preferidas

Compuestos (materias primas)	%* de mezcla para el pigmento Nº1	%* de mezcla para el pigmento Nº2	%* de mezcla para el pigmento Nº3	%* de mezcla para el pigmento Nº4	%* de mezcla para el pigmento Nº5	%* de mezcla para el pigmento Nº6
Fosfato de aluminio	20	20	30	30	23	33
Óxido de hierro	35	30	35	33	32	32

Materia prima fuente de sodio	45	50	35	25	20	10
Materia prima fuente de calcio	0	0	0	12	25	25

* % en peso del peso total de la mezcla de compuestos

Estas seis mezclas coinciden con las seis formulaciones preferidas descritas anteriormente para el pigmento, de tal forma que estas últimas se obtienen a partir de las seis mezclas
5 de compuestos que aquí se exponen, respectivamente (formulación N°1 de la mezcla N°1... hasta la N°6.).

La temperatura de calcinación está determinada preferiblemente por las temperaturas de
10 cristalización de las fases cristalinas que se forman en el pigmento, y por tanto en un caso preferido está comprendida entre 500°C y 700°C, siendo la más favorable de las preferidas la temperatura de 650°C, que además es la más ventajosa sobre todo para la formulación denominada N°1. También son preferidos los valores mínimo y máximo del intervalo, es decir, 500°C y 750°C, respectivamente.

15 Respecto a los tiempos de calcinación, pueden variar entre 2 y 20 h, dependiendo del desarrollo de fases requerido y de la presencia o no de mineralizadores, siendo el tiempo preferido de entre 8 y 16 horas.

Un tercer objeto que forma parte de la invención es la tinta para decoración de productos
20 cerámicos y vitrocerámicos, que es preferentemente una tinta para impresión por inyección de tinta (inkjet), que comprende el pigmento con efecto metálico aquí descrito. Preferentemente, la tinta comprende una proporción/cantidad del pigmento con efecto metálico comprendida entre 15% y 70%, siendo más preferible de entre 20% y 55% en peso del peso total de la tinta. La tinta presenta un tamaño de partícula inferior a 1 µm,
25 medido como D₉₇ (con el 97% de las partículas inferior a ese valor).

El pigmento, que en su estado natural se encuentra en estado sólido, se mantiene estable
e insoluble en todas y cada una de las etapas necesarias para la preparación de la tinta (dispersión y homogeneización, molienda, filtración, almacenamiento, etc.), lo que facilita
30 su integración en la composición y la preparación de la misma. Así, un cuarto objeto de la invención es el método de preparación de una tinta con efecto metálico para productos

cerámicos y vitrocerámicos, como son las baldosas cerámicas. Este método comprende al menos las siguientes etapas:

- dispersar el pigmento en un medio orgánico, preferentemente apolar, con al menos un aditivo, siendo la cantidad mínima de pigmento a dispersar del 20% en peso, preferentemente del 25%;
- moler la suspensión obtenida, preferiblemente en un molino de microbolas de laboratorio con bolas de circonita de 0,3 mm de diámetro, hasta obtener la tinta con el tamaño de partícula requerido (inferior a 1 μm); y
- filtrar la tinta con filtros de 5 mm y 2 mm.

Tras la obtención de la tinta, se puede proceder a su caracterización.

Los tamaños de partícula (en μm) obtenidos para la tinta son los que se muestran en la tabla siguiente, y que corresponden con las tintas descritas anteriormente que se han denominado N°1, N°2, y así sucesivamente hasta N°6:

Tabla 3.- Tamaño de partícula de tintas objeto de la invención que comprende el pigmento con efecto metalizado

Tinta	Tamaño partícula (μm)			
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₇
N°1	0,20	0,38	0,71	0,88
N°2	0,20	0,38	0,73	0,93
N°3	0,22	0,41	0,79	0,99
N°4	0,19	0,34	0,63	0,81
N°5	0,20	0,36	0,68	0,88
N°6	0,20	0,38	0,79	1,03

La tinta que contiene el pigmento presenta una viscosidad preferida comprendida entre 19 y 27 mPa·s. Preferentemente, dependiendo de la composición del pigmento metalizado, la tinta puede tener una viscosidad seleccionada dentro del grupo de valores compuesto por: 19,2; 21,6; 21,7; 25,8; 26,3; y 26, 4. La determinación de la viscosidad de la tinta, en su forma esencial y en las realizaciones preferidas descritas, se ha realizado mediante reómetro rotacional, a la temperatura de 25 °C. Los resultados se expresan a continuación en mPa·s y para el gradiente de velocidad de 10 s⁻¹:

Tabla 4.- Viscosidad de diferentes tintas objeto de la invención que comprende el pigmento con efecto metalizado

Tinta con efecto metalizado	Viscosidad (10 s⁻¹) (mPa.s)
Con pigmento N°1	21,7
Con pigmento N°2	21,6
Con pigmento N°3	19,2
Con pigmento N°4	26,4
Con pigmento N°5	26,3
Con pigmento N°6	25,8

Un quinto objeto está constituido por un producto cerámico o vitrocerámico decorado con efecto metálico que comprende la tinta antes descrita, que es preferentemente una baldosa cerámica, así como el método para fabricar productos cerámicos o vitrocerámicos con efecto metálico. Dicho método de fabricación comprende al menos las siguientes etapas:

- aplicar la tinta sobre al menos una de las superficies de un producto cerámico en crudo, preferentemente mediante una técnica de impresión por inyección de tinta o inkjet, y someter a cocción dicho producto cerámico, a una temperatura comprendida entre 1190 °C y 1210 °C durante un tiempo comprendido entre 50 y 75 minutos.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Diagramas de Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría (ATD-TG) de dos composiciones de pigmentos preparados de acuerdo con la presente invención (denominadas CAL-1 y CAL-2), como se ilustra en los ejemplos siguientes.

Figura 2: Espectros de difracción de Rayos X de la composición de pigmento denominada CAL-1 a distintas condiciones de calcinación (Intervalo de 2Θ entre 25 y 40): mezcla pura de materias primas (sin calcinación); calcinación a 450°C durante 8 horas; calcinación a 550°C durante 8 horas; calcinación a 650°C durante 8 horas; calcinación a 650°C durante 16 horas; y calcinación a 650°C durante 8 horas añadiendo un mineralizador.

Figura 3: Espectros de difracción de Rayos X de la composición de pigmento denominada CAL-1 a distintas condiciones de calcinación (Intervalo de 2Θ entre 38 y 68): mezcla pura de materias primas (sin calcinación); calcinación a 450°C durante 8 horas; calcinación a 550°C durante 8 horas; calcinación a 650°C durante 8 horas; calcinación a 650°C durante

16 horas; y calcinación a 650°C durante 8 horas añadiendo fluoruro sódico como fuente de sodio.

Figura 4. Microfotografía obtenida en el microscopio electrónico de barrido de una tinta molturada con uno de los pigmentos objeto de la presente invención.

5

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de dos pigmentos con efecto metálico de acuerdo con la presente invención, y análisis de las propiedades térmicas (ATD) y termogravimétricas (TG).

Se prepararon diferentes composiciones de pigmentos con efecto metálico para productos cerámicos de acuerdo con lo descrito en la presente memoria. Concretamente, se prepararon dos pigmentos, denominados CAL-1 y CAL-2 mediante mezcla de las materias primas descritas en la Tabla 5, en las cantidades definidas, y con las condiciones de calcinación tras la mezcla expuestas en la Tabla 6:

15 **Tabla 5.- Materias primas y sus proporciones para preparar dos pigmentos de acuerdo con la invención, denominados CAL-1 y CAL-2**

Compuestos (materias primas)	CAL-1	CAL-2
Fosfato de aluminio	20%*	20%
Óxido de hierro	35%	30%
Materia prima fuente de sodio	45%	50%
SUMA TOTAL %	100%	100%

* % en peso del peso total de la mezcla de compuestos

Tabla 6.- Condiciones de la etapa de calcinación

Composición de pigmento	Temperatura	Tiempo
CAL-1, CAL-2	450°C; 550°C; 650 °C	8 horas; 8 horas con mineralizador; 16 h

20

Como resultado, se obtuvieron los pigmentos CAL-1 y CAL-2 con las siguientes composiciones:

Tabla 7.- Composiciones (% en peso del peso total) de los pigmentos CAL-1 y CAL-2 obtenidos

Composición	CAL-1 (%*)	CAL-2 (%*)
P ₂ O ₅	47,4	50,9
Fe ₂ O ₃	35	30
Na ₂ O	13,7	15,2
Al ₂ O ₃	3,9	3,9

* % en peso del peso total de la mezcla de compuestos

- 5 A continuación se analizaron las propiedades de los dos pigmentos preparados, CAL-1 y CAL-2, y concretamente se llevó a cabo un análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría (ATD-TG). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1, donde se puede observar que aparecen dos picos exotérmicos a las temperaturas de 350°C y 575°C, siendo el primero debido a un reordenamiento cristalino tras pérdida de agua de constitución y el
- 10 segundo un pico de cristalización de fases cristalinas conteniendo P₂O₅, Fe₂O₃ y Na₂O.

Ejemplo 2: Análisis del pigmento denominado CAL-1 a diferentes condiciones de calcinación.

Una vez analizadas las propiedades de los dos pigmentos, se pasó a analizar en detalle la

15 influencia de las condiciones de calcinación en la preparación del pigmento objeto de la presente invención. Para ello, se preparó el mismo pigmento antes denominado CAL-1 pero a diferentes condiciones de calcinación, y se analizó el diagrama de difracción de rayos X del pigmento, en el intervalo de 2 θ entre 25 y 40 y en el intervalo de 38-68:

- mezcla pura de materias primas (sin calcinación);
- 20 - calcinación a 450°C durante 8 horas;
- calcinación a 550°C durante 8 horas;
- calcinación a 650°C durante 8 horas;
- calcinación a 650°C durante 16 horas; y
- calcinación a 650°C durante 8 horas añadiendo un mineralizador adecuado para la
- 25 cristalización de compuestos de hierro y fósforo.

En los resultados obtenidos, que se muestran en las figuras 2 y 3 puede observar la evolución de las fases cristalinas según las diferentes condiciones de calcinación y se concluye que a partir de la temperatura de 550 °C ya se obtienen fases cristalinas que

incluyen los tres componentes mayoritarios. La Figura 4 muestra el tamaño de partícula de la tinta, pudiendo observarse que es significativamente homogéneo.

REIVINDICACIONES

1. Un **pigmento con efecto metálico** para tintas de decoración de productos cerámicos y vitrocerámicos, caracterizado por que comprende en su formulación los siguientes
5 componentes:
- P_2O_5 , en una cantidad comprendida entre 30% y 75% en peso del peso total del pigmento;
 - Fe_2O_3 , en una cantidad comprendida entre 10% y 60% en peso del peso total del pigmento; y
 - 10 - Na_2O , en una cantidad comprendida entre 0,5% y 25% en peso del peso total del pigmento.
2. El pigmento de la reivindicación 1, donde el porcentaje relativo Fe_2O_3 respecto a la suma ($P_2O_5+Fe_2O_3$) está comprendida entre 30% y 50%, incluidos ambos límites.
- 15
3. El pigmento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la cantidad de P_2O_5 está comprendida entre 40% y 55% en peso del peso total del pigmento; la cantidad de Fe_2O_3 está comprendida entre 20% y 40% en peso del peso total del pigmento; y la cantidad de Na_2O está comprendida entre 3% y 20% en peso del peso total del pigmento.
- 20
4. El pigmento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos un óxido adicional de un metal, que está presente en una cantidad comprendida entre 3% y 6% en peso del peso total del pigmento.
- 25
5. El pigmento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende al menos uno de los siguientes componentes:
- Al_2O_3 , en una cantidad de hasta 10% en peso del peso total del pigmento;
 - al menos un compuesto seleccionado dentro del grupo compuesto por CaO , MgO , BaO y ZnO , en una cantidad comprendida entre 0-15% en peso del peso total del
30 pigmento; y
 - B_2O_3 y un segundo compuesto seleccionado dentro del grupo compuesto por Ca_2O , Mg_2O , Ba_2O , Zn_2O y Na_2O , en una cantidad de hasta 20% en peso del peso total del pigmento.
6. El pigmento de la reivindicación 1, cuya formulación es seleccionada dentro del grupo
35 formado por la siguientes formulaciones, en porcentaje en peso del peso total del pigmento:

	Nº1	Nº2	Nº3	Nº4	Nº5	Nº6
P ₂ O ₅	47,4	50,9	48,6	48,2	46,2	47,3
Fe ₂ O ₃	35,0	30	35	33,4	32,9	32,9
Na ₂ O	13,7	15,2	10,6	7,7	6,2	3,1
CaO	0	0	0	4,8	10,2	10,2
Al ₂ O ₃	3,9	3,9	5,8	5,9	4,5	6,5

7. Un método de obtención del pigmento con efecto metálico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende:

- 5
- mezclar, en estado sólido, al menos un compuesto que es una fuente de óxido de hierro con uno o más compuestos que son fuente de óxido de fósforo y/u óxido de sodio, y
 - calcinar a una temperatura comprendida entre 450°C y 1000°C, durante un tiempo mínimo de 2 horas.

10

8. El método según la reivindicación 7, donde se añade a la mezcla al menos otro compuesto que es una fuente de un óxido metálico, siendo el metal aluminio o calcio.

15

9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 ú 8, donde la fuente de fósforo, que es fosfato de aluminio, está presente en la mezcla en una proporción comprendida entre 20% y 30% en peso del total de la mezcla; la fuente de óxido de hierro, que es óxido de hierro, está presente en la mezcla en una proporción comprendida entre 30% y 35% en peso del total de la mezcla; y la fuente de sodio está presente en la mezcla en una proporción comprendida entre 35% y 50% en peso del total de la mezcla.

20

10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde la temperatura de calcinación es seleccionado del grupo compuesto por las siguientes temperaturas: 500°C, 650°C y 700°C, y se lleva cabo durante un tiempo comprendido entre 2 y 20 horas, incluidos ambos límites.

25

11. Una tinta de decoración de productos cerámicos y vitrocerámicos, caracterizada por que comprende el pigmento con efecto metálico definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

12. La tinta de la reivindicación anterior, que comprende el pigmento en una cantidad comprendida entre 15% y 70% en peso del peso total de la tinta, y presenta un tamaño de partícula inferior a 1 μm .

5 13. La tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, que es una tinta inkjet y presenta una viscosidad comprendida entre 19 y 27 mPa·s.

14. Un método de preparación de la tinta definida en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:

- 10
- dispersar el pigmento en un medio orgánico con al menos un aditivo, siendo la cantidad mínima de pigmento a dispersar del 20% en peso del peso total de la tinta;
 - moler la suspensión obtenida, preferiblemente en un molino de microbolas de laboratorio con bolas de circonita de 0,3 mm de diámetro, hasta obtener la tinta con el tamaño de partícula inferior a 1 μm ; y
- 15
- filtrar la tinta con filtros de 5 μm y 2 μm .

15. Un producto cerámico o vitrocerámico decorado con efecto metálico que comprende la tinta definida en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13.

20 16. El producto de la reivindicación 15, que es una baldosa cerámica.

17. Un método para fabricar productos cerámicos o vitrocerámicos con efecto metálico, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:

- 25
- aplicar la tinta sobre al menos una de las superficies de un producto cerámico en crudo, y
 - someter a cocción dicho producto cerámico a una temperatura comprendida entre 1190 $^{\circ}\text{C}$ y 1210 $^{\circ}\text{C}$ durante un tiempo comprendido entre 50 y 75 minutos.

30 18. el método de la reivindicación anterior, donde la tinta se aplica mediante una técnica de impresión por inyección de tinta.

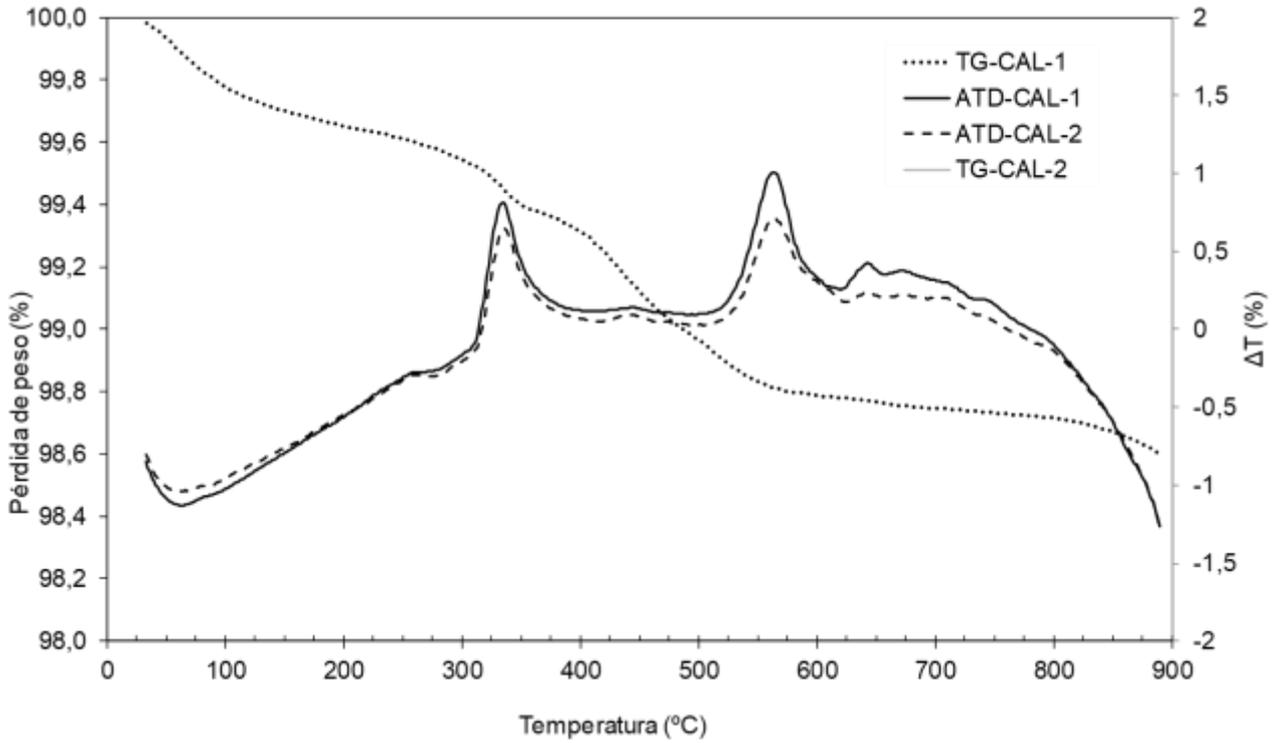


Fig. 1

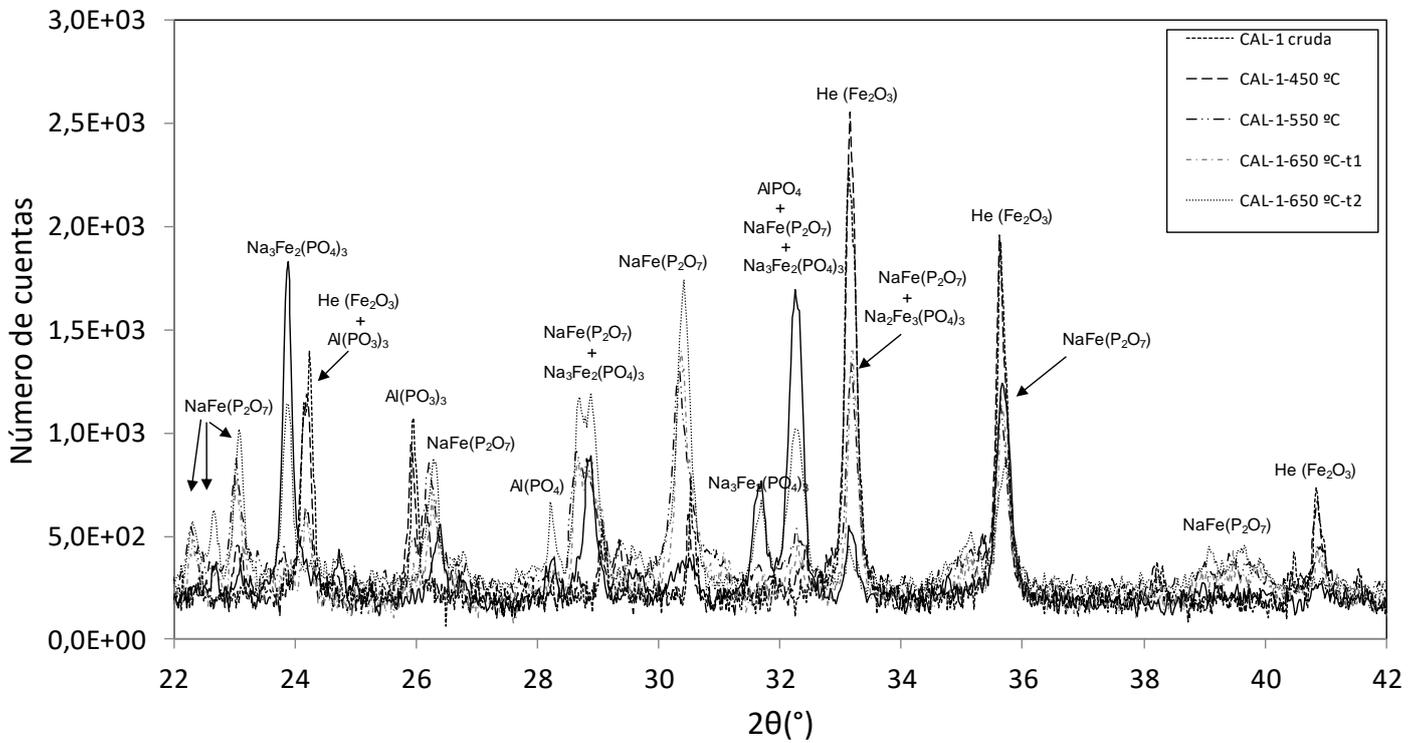


Fig. 2

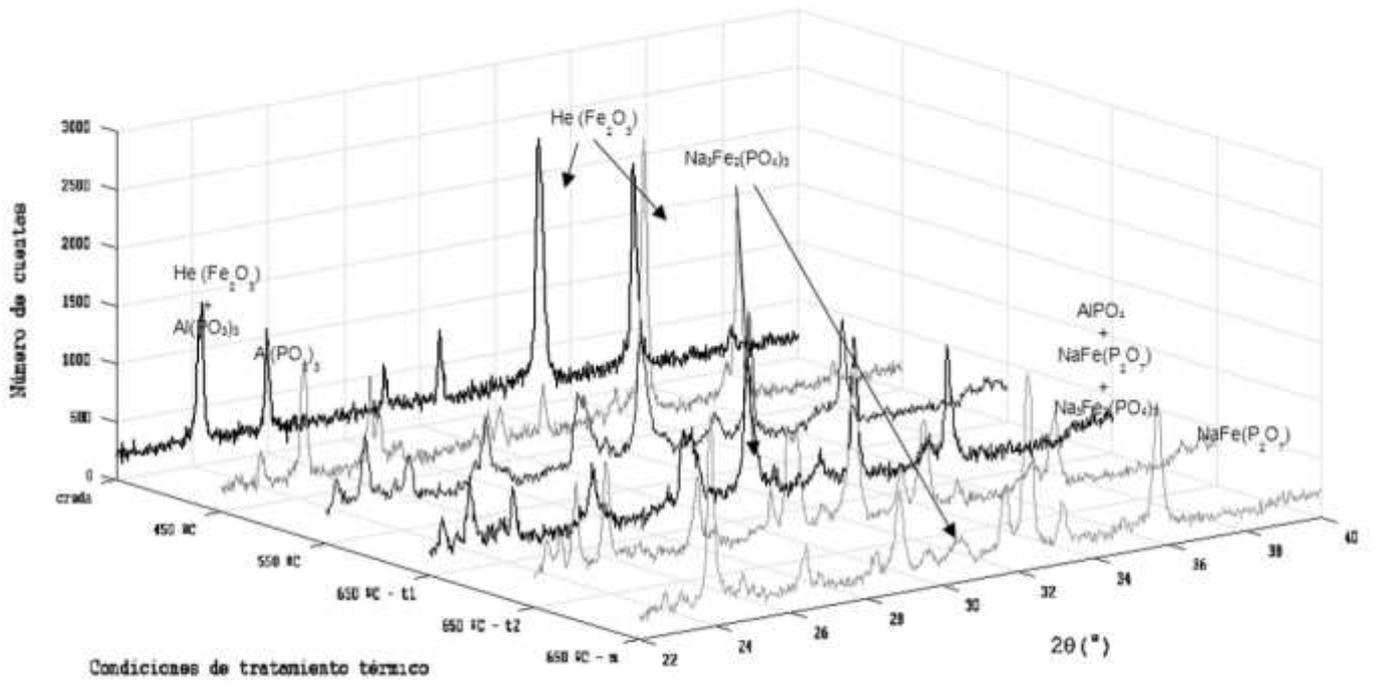


Fig. 3

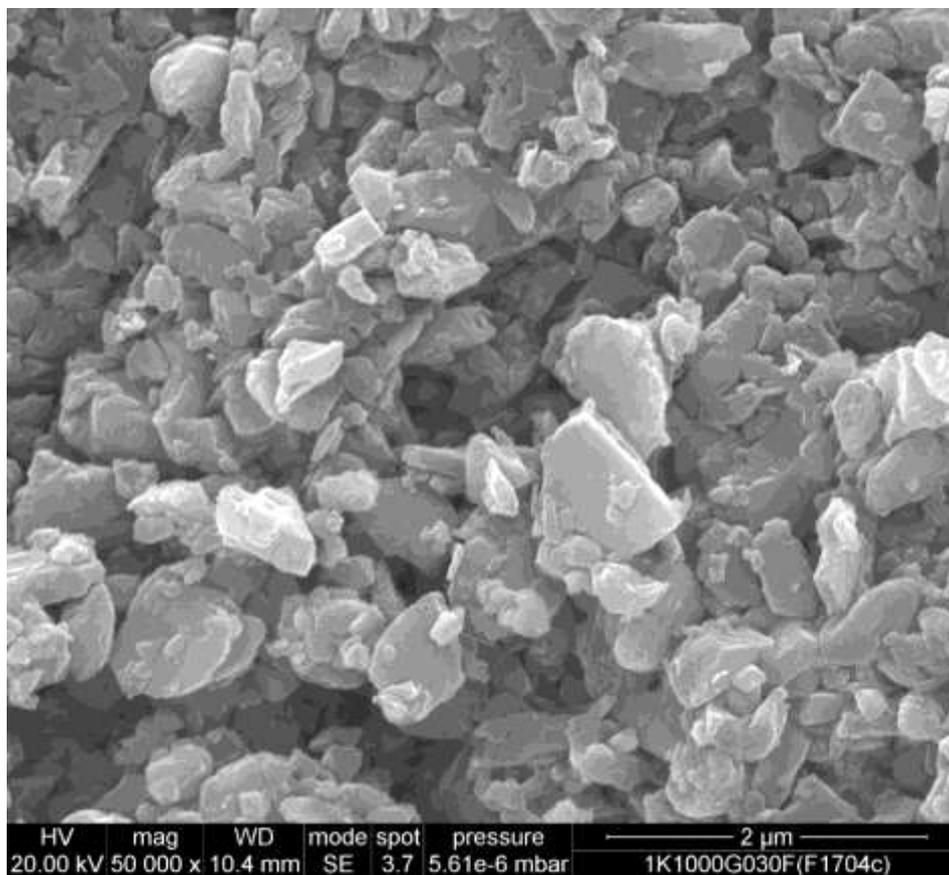


Fig. 4



- ②① N.º solicitud: 201830097
②② Fecha de presentación de la solicitud: 02.02.2018
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2246166 A1 (SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO-ARAGONESA) 01/02/2006, páginas 3 - 4; ejemplos 1-2.	1-18
X	CABRERA, M. J., et al. Obtención de esmaltes de aspecto metálico en baldosas fabricadas por monococción. Ceram Inf.2007, Vol. 332, Páginas 63-70. apartados 4-5	1-18
X	ES 2393558 T3 (SOCIEDAD ANÓNIMA MINERA CATALANO ARAGONESA) 10/12/2008, ejemplo 1, página 2, línea 49 - página 3, línea 17; página 6, línea 8 - página 7, línea 45; reivindicaciones 1-15.	1-18

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
23.05.2018

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C03C1/04 (2006.01)

C04B41/51 (2006.01)

C09D1/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C03C, C04B, C09D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC