

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 370**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2016** **E 16000202 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019** **EP 3199594**

54 Título: **Pigmento y tinta para la decoración de objetos cerámicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
10.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CABALLERO LÓPEZ, MIGUEL ÁNGEL;
PÉREZ APARICIO, JOAQUÍN JAVIER;
ALÓS COLLADO, ANA MARÍA y
NAVARRO SORIANO, ELENA**

74 Agente/Representante:

AZAGRA SAEZ, María Pilar

ES 2 724 370 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

Pigmento y tinta para la decoración de objetos cerámicos.

5 Área técnica

La presente invención se encuadra en el campo de los materiales para la industria cerámica, en particular pigmentos calcinados y tintas con efectos metálicos, destinados a su aplicación dentro del sector de la cerámica industrial, tanto para baldosas cerámicas como para cerámica estructural y sanitaria, con el fin de obtener un brillo metálico o aspecto metálico.

Definiciones

La distribución de tamaño de partícula (DTP), ya sea de un polvo, un producto granular o de partículas dispersas en un líquido, son una serie de valores que definen la cantidad relativa, normalmente en masa o en volumen, de las partículas presentes, ordenadas de acuerdo a su tamaño.

$d(v,n)$, generalmente expresado como D_n , es una colección de parámetros que permiten caracterizar una DTP y se define como el diámetro equivalente de partícula tal que una cantidad n (expresada en tanto por 1) del volumen de la muestra de control tiene un diámetro equivalente inferior a dicho valor. Por ejemplo: $d(v,0,50)$, también expresado como D_{50} correspondería a la mediana de la DTP.

Amplitud de la distribución, $ADTP$, es un valor que nos permite tener una medida del grado de dispersión de los datos alrededor de la mediana. Se calcula según la siguiente expresión:

$$W_{PSD} = \frac{d(v,0.90) - d(v,0.10)}{d(v,0.50)} \quad (1)$$

$d(v,0,97)$, también expresado como D_{97} , es el parámetro que se emplea habitualmente como límite superior de la DTP de las suspensiones y polvos.

Aspecto (brillo) metálico. Es una cualidad o efecto de los materiales, caracterizada porque tanto el brillo como el color de los mismos varían con el ángulo de observación, de manera que el ojo humano los asocia a un producto metálico (sin que necesariamente tengan una estructura atómica basada en enlaces metálicos). Es decir, se trata de una apariencia óptica no siempre relacionada con la composición química o estructural del producto. Un ejemplo característico de materiales con aspecto metálico sin serlo realmente son las pinturas de automóviles y los recubrimientos de infinidad de objetos de uso doméstico normalmente fabricados en plástico.

Dado que se trata de un efecto de apariencia visual, no resulta fácil expresarlo en términos numéricos. Aun así, dado que la apariencia metálica se relaciona con el cambio de coloración y brillo dependiendo del ángulo de visión, es posible determinar una medida de esa apariencia metálica a partir de medidas ópticas en función del ángulo. En la bibliografía pueden encontrarse diversas propuestas para la estimación del aspecto metálico. Por ejemplo, en automoción se suele emplear la ecuación 2.

$$FI = 2.69 \frac{(L_{15^\circ}^* - L_{110^\circ}^*)^{1.11}}{L_{45^\circ}^*} \quad (2)$$

Donde L^*15° , L^*45° y L^*110° son los valores de luminosidad determinados con un colorímetro espectrofotómetro multiángulo.

En cerámica son conocidos los efectos metálicos desde hace cientos de años, empleándose diversas técnicas para conseguirlos, desde tratamientos térmicos en reducción, suspensión de partículas de metales nobles en esmaltes cerámicos, esmaltes de silicatos de plomo que incluyen en su composición elevadas concentraciones de óxidos de metales de transición, y tintas conteniendo pigmentos cristalinos planos (similares a los empleados en las pinturas de automóviles). Salvo este último caso en el que el efecto metálico está basado en la aplicación de capas con pigmentos laminares reflectantes, en general, en cerámica los efectos metálicos son debidos a la presencia de microcristales de alta reflectividad desvitrificados en el seno del esmalte durante el correspondiente tratamiento térmico, que generan variaciones de brillo en función del ángulo, con picos de alta intensidad en ángulos intermedios (60°). En este caso, además, hay que añadir el hecho de que la decoración de brillo metálico se aplica sobre un esmalte vidriado que puede ser mate o brillante, afectando a las medidas de brillo del recubrimiento de tinta. Por este motivo, se ha estimado en este caso un índice de aspecto metálico θM a partir de las medidas de brillo determinadas con un brillómetro multiángulo estándar, según la ecuación 3:

$$\theta_M = \theta_{60^\circ} - \theta_{85^\circ} \quad (3)$$

Donde θ_{60° y θ_{85° son los valores de brillo del recubrimiento a los correspondientes ángulos.

Este parámetro alcanza valores tanto más altos y positivos cuanto mayor es la apariencia metálica de la superficie medida.

Resolución. En terminología de inyección de tinta, este término se refiere a la definición obtenida en la impresión, es decir, al número de puntos impresos por unidad de longitud, habitualmente expresada en puntos por pulgada (ppp). La mayoría de los cabezales de impresión empleados en decoración cerámica disponen de una capacidad de resolución de entre 360 a 400 ppp.

Estado de la técnica anterior a la invención

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

Inicialmente, las tintas empleadas eran sales solubles de cationes metálicos disueltas en solventes orgánicos de diferente naturaleza (isoparafinas, glicoles, etc.), normalmente de carácter apolar para evitar problemas de cortocircuitos en los cabezales, como las referidas en EP 1 272 574 "Tintas individuales y juego de tintas para uso en la impresión en color por inyección de tinta de artículos y de superficies de cerámica esmaltada". Sin embargo, dado que estas tintas se aplican sobre esmaltes no cocidos, es decir, se trata de sustratos porosos, el empleo de las sales solubles generaba un problema grave de reproducibilidad de las impresiones, debido a la dificultad de controlar la penetración de las tintas en el sustrato.

Este problema de la penetración de tinta no controlada fue posteriormente minimizado con la sustitución de las sales solubles por pigmentos sólidos de naturaleza cerámica, cuya facilidad de penetración en un sustrato poroso es mucho menor que en el caso de las sales solubles. De esta manera, se preparan suspensiones de pigmentos en medios solventes, las cuales son posteriormente molturadas hasta alcanzar una distribución de tamaño de partícula (DTP) lo suficientemente pequeña como para que puedan emplearse en los cabezales de impresión habitualmente utilizados en cerámica. En general, las especificaciones para la mayor parte de los cabezales (determinadas por el diámetro de los inyectoros) obligan a emplear tintas con una DTP de sólidos limitada en su extremo superior. La mayor parte de los cabezales limitan el uso a tintas con $D_{97} < 1 \mu\text{m}$, existiendo solo unos pocos cabezales de impresión cuyo límite para las tintas es $D_{97} < 3 \mu\text{m}$.

Sin embargo, no solo es importante limitar la cota superior en la DTP de las suspensiones de tinta. Resulta también fundamental evitar la formación de un exceso de granos finos de pigmento ya que, como la superficie específica del sólido varía en relación inversamente proporcional al diámetro de las partículas, al incrementarse en exceso la superficie específica se puede producir una re-aglomeración de las partículas. De ahí que disponer de tintas con una DTP con un valor de amplitud muy pequeño mejora su estabilidad con el tiempo (al evitar la re-aglomeración) y permite alcanzar concentraciones de pigmento superiores.

Podemos encontrar descritos en el estado del arte diversos procedimientos relacionados con la impresión de tintas cerámicas, como por ejemplo en la Patente ES 2 131 466 "Procedimiento automático de decoración de sustratos cerámicos", que describe de forma genérica el uso del sistema de inyección de tintas en cerámica, y también en la Patente ES 2 289 916 "Dispersión coloidal de pigmentos cerámicos", que presenta de una forma muy general la fabricación de tintas para aplicación por inyección. Estos procedimientos y tintas únicamente consiguen acabados en distintos colores por inyección, no siendo posible conseguir un acabado con aspecto metálico.

Por otro lado, la obtención de acabados metálicos está ligada convencionalmente a la utilización de esmaltes especiales, con bastante espesor, como el descrito en la patente ES 2 246 166 "Composición de esmalte metálico", que crea una base metalizada con el espesor suficiente sobre la que, posteriormente, puede aplicarse la decoración en color deseada. Este procedimiento presenta el inconveniente de que es necesario emplear el esmalte metalizado sobre toda la superficie de la baldosa. Si la baldosa se pretende, además, decorar con tintas coloreadas es necesario incorporar una capa intermedia de esmalte blanco muy opaco en las zonas a decorar, con el fin de evitar que la reacción química que se produce entre el esmalte metálico y las decoraciones desvirtúe y apague los colores. Esto, lógicamente, implica un mayor coste económico y un desperdicio de materiales. Además, esta técnica requiere un espesor de capa muy elevado que no se puede alcanzar empleando los cabezales de impresión de alta resolución (300 – 400 ppp) que habitualmente se utilizan para la decoración cerámica por inyección. De hecho, los efectos metálicos se emplean mayoritariamente por

aplicación de capas de esmalte con un peso por unidad de superficie de entre 300 y 500 g/m² de sólido, ya sea por aplicación a velo, aerógrafo o disco. Sin embargo, un cabezal de inyección de alta resolución solo permite suministrar un peso de entre 6 - 75 g/m² de sólido aplicado, mucho menos de lo necesario. Por lo tanto, a priori no se considera técnicamente posible obtener efectos metálicos en baldosas cerámicas por inyección de tinta.

El documento EP 2 000 443 A1 hace referencia a una composición de esmalte metálico. Describe una composición de esmalte metálico comprendiendo una frita cerámica especial y uno o más pigmentos cerámicos compuestos a partir de óxidos combinados. Describe, además, un pigmento cerámico comprendiendo como óxidos esenciales en su formulación óxido de fósforo, óxido de hierro y óxido de litio. Además, el pigmento puede comprender Al₂O₃ en una cantidad inferior a 10 mol-%.

El documento EP 2 562 144 A2 hace referencia a un procedimiento para la obtención de un efecto metálico sobre sustratos cerámicos mediante inyección de tinta.

El documento US 2013/0265376 A1 hace referencia a una composición de tinta para inyección para formar un efecto de apariencia sobre la superficie de un sustrato cerámico o de vidrio sobre el que se aplica y se cuece la composición de tinta de inyección.

Descripción de la invención

La presente invención se define por un pigmento cerámico que posee las características de la reivindicación 1, una tinta que posee las características de la reivindicación 4 y un proceso que posee las características de la reivindicación 6.

La presente invención se refiere a un pigmento cerámico empleado para la fabricación de tinta que da lugar a la obtención de brillo o apariencia metálica cuando ésta se emplea en un proceso de decoración de objetos cerámicos, el cual consta de las siguientes fases:

- Esmaltado del producto cerámico.
- Decoración ink-jet (por inyección de tinta) empleando la tinta de la invención.
- Finalización con un proceso convencional de cocción.

La presente invención se refiere, por tanto, en primer lugar a un pigmento cerámico caracterizado porque comprende en su formulación como óxidos fundamentales: óxido de fósforo y óxido de hierro como precursores de la desvitrificación de los cristales responsables de la obtención del brillo metálico, y óxido de litio como modificador de la estructura del pigmento, que permite la mejora de la molturación del mismo. Además, el pigmento puede contener otros óxidos minoritarios para modificar sus propiedades en cuanto a fusibilidad y crecimiento de los cristales.

Se ha comprobado que, frente al comportamiento del pigmento estándar de fosfato de hierro (III), cuya fórmula original es FePO₄ (o Fe₂O₃·P₂O₅ en notación cerámica), un pigmento de fosfato de hierro y litio, en adelante pigmento de P-Fe-Li, resulta mucho más fácil de molturar (en el proceso de preparación de la tinta como suspensión en base solvente) debido precisamente a la incorporación del óxido de litio en su composición.

Un segundo objeto de la presente invención es la tinta preparada por molturación a partir del anterior pigmento de P-Fe-Li cuya fórmula se compone de una parte sólida, correspondiente al pigmento de P-Fe-Li, un dispersante y una parte solvente.

Ventajas de la invención

La incorporación de óxido de litio Li₂O en la fórmula del pigmento a partir de una determinada concentración conduce, sorprendentemente, a una espectacular reducción del tiempo de molienda de las tintas. De esta manera, la tinta presentará mucha menos concentración en partículas finas, con lo que se evita: la tendencia a la re-aglomeración de la misma, el apelmazamiento de la componente sólida y, por tanto, la pérdida de filtrabilidad (la cual puede ser determinada como la velocidad de filtraje, caudal de tinta, a una determinada presión, habitualmente 2 bar, a través de un filtro estándar teflón de 5 µm de diámetro de poro). Esta reducción de tiempo posibilita la obtención de una DTP más estrecha, es decir, con un menor valor de amplitud. Esto significa que la tinta presentará mucha menos concentración en partículas finas, con lo que se evita: la tendencia a la re-aglomeración de la tinta, el apelmazamiento de la componente sólida y, por tanto, la pérdida de filtrabilidad (la cual puede ser determinada como la velocidad de filtraje, caudal de tinta, a una determinada presión, habitualmente 2 bar, a través de un filtro estándar de Teflón de 5 µm de diámetro de poro).

Asimismo, mediante el nuevo pigmento de la invención se mejora el estado de la técnica al superar el problema técnico de la escasa capacidad de filtrado de las tintas actuales de fosfato de hierro, se mejora la eficacia de la molturación, reduciendo el tiempo necesario para alcanzar la DTP objetivo y se obtiene una disminución de la

viscosidad de la tinta, lo que permite incrementar la concentración del pigmento en la misma y optimizar el resultado final. De esta manera, y como conclusión, las baldosas, o los objetos cerámicos en general, decorados con estas tintas más concentradas poseen mejores propiedades ópticas en cuanto a la apariencia metálica (brillo).

5

Descripción de las figuras

Para comprender mejor el objeto de la presente invención, en el dibujo anexo la figura -1- muestra una gráfica con la relación entre el contenido en litio del pigmento (expresado como $[x+y]$ en la fórmula 4) y la DTP de la molturación de la tinta.

10

La figura -2- muestra una gráfica de la evolución de la DTP (D97) de la tinta en función del trabajo específico consumida para las 4 molturaciones.

La figura -3- muestra una gráfica de la variación del brillo en función del ángulo para el esmalte (1) de fondo y la tinta metálica (2).

15

Realización preferente de la invención

La presente invención se refiere a un pigmento cerámico empleado para la fabricación de tinta que da lugar a la obtención de brillo o apariencia metálica cuando ésta se emplea en un proceso de decoración de objetos cerámicos, el cual consta de las siguientes fases:

20

- Esmaltado del producto cerámico.
- Decoración ink-jet (por inyección de tinta) empleando la tinta de la invención.
- Finalización con un proceso convencional de cocción.

25

La presente invención se refiere, por tanto, en primer lugar a un pigmento cerámico caracterizado porque comprende en su formulación, como óxidos fundamentales: óxido de fósforo y óxido de hierro como precursores de la desvitrificación de los cristales responsables de la obtención del brillo metálico, y óxido de litio como modificador de la estructura del pigmento, que permite la mejora de la molturación del mismo. Además, el pigmento puede contener otros óxidos minoritarios para modificar sus propiedades en cuanto a fusibilidad y crecimiento de los cristales.

30

Se ha comprobado que, frente al comportamiento del pigmento estándar de fosfato de hierro (III), cuya fórmula original es FePO_4 (o $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ en notación cerámica), resulta mucho más fácil de molturar (en el proceso de preparación de la tinta como suspensión en base solvente) un nuevo pigmento que incluye óxido de litio en su composición, de acuerdo con la fórmula (4) expresada en moles:

35

$$(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-y)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (x+y)\text{Li}_2\text{O} \quad (4)$$

40

Donde:

x está entre -0,10 y 0,30,

y está entre -0,10 y 0,30,

la suma de x e y está entre 0,20 y 0,60.

45

En efecto, la incorporación de óxido de litio Li_2O en la fórmula del nuevo pigmento de P Fe Li según la fórmula (4), a partir de una determinada concentración (expresada como: $x+y \geq 0,20$ moles) conduce, sorprendentemente, a una espectacular reducción del tiempo de molienda de las tintas. Esta reducción de tiempo posibilita la obtención de una DTP más estrecha, es decir, con un menor valor de amplitud. Esto significa que la tinta presentará mucha menos concentración en partículas finas, con lo que se evita: la tendencia a la re-aglomeración de la tinta, el apelmazamiento de la componente sólida y, por tanto, la pérdida de filtrabilidad (la cual puede ser determinada como la velocidad de filtraje, caudal de tinta, a una determinada presión, habitualmente 2 bar, a través de un filtro estándar de Teflón de 5 μm de diámetro de poro).

50

55

Por lo tanto, mediante el nuevo pigmento de P-Fe-Li de la invención se mejora el estado de la técnica al superar el problema técnico de la escasa capacidad de filtrado de las tintas actuales de fosfato de hierro, se mejora la eficacia de la molturación, reduciendo el tiempo necesario para alcanzar la DTP objetivo y se obtiene una disminución de la viscosidad de la tinta, lo que permite incrementar la concentración del pigmento en la misma y optimizar el resultado final. De esta manera, y como conclusión, las baldosas, o los objetos cerámicos en general, decorados con esta tinta más concentrada poseen mejores propiedades ópticas en cuanto a la apariencia metálica (brillo).

60

Además de los tres óxidos fundamentales, la composición del pigmento de P-Fe-Li puede contener otros óxidos minoritarios, SiO₂, SnO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO o CaO, añadidos a la fórmula (4) siempre en un contenido total (expresado como suma de dichos óxidos) inferior a 0,10 moles.

Un segundo objeto de la presente invención es la tinta preparada por molturación a partir del anteriormente mencionado pigmento de P-Fe-Li cuya fórmula se compone de una parte sólida, correspondiente al pigmento de P-Fe-Li, un dispersante y una parte solvente (en las que los solventes pueden escogerse entre glicoles, hidrocarburos isoparafínicos y ésteres carboxílicos), según la siguiente composición expresada en % en peso, Tabla 1:

Tabla 1. Rango de composiciones de las tintas

Componente	% (en peso)
Pigmento P-Fe-Li	25 - 50
Dispersante	1 - 15
Solvente	35 - 74

Debido a la especial formulación del pigmento, en una realización preferente la tinta molturada alcanza una distribución de tamaño de partícula determinada para un valor D₉₇ < 3 µm, por lo que puede emplearse en cabezales de impresión DIMATIX 1024 L, XAAR 1002 GS 40 o SEIKO RC 1536, entre otros de los que permiten el uso de tinta de hasta 3 µm de tamaño

En una realización especialmente preferente la tinta molturada llega a alcanzar una DTP caracterizada por un valor D₉₇ < 1 µm, lo que la hace apta por todo tipo de cabezales de impresión de los empleados en la decoración de productos cerámicos.

En cuanto al proceso de decoración de los objetos cerámicos:

- La fase de aplicación del esmalte sobre un soporte cerámico se realiza mediante un proceso elegido entre el grupo formado por: campana, aerógrafo, rotativa, disco o a vela.

- La fase de decoración de la tinta metálica se realiza preferentemente empleando un cabezal de inyección de los habitualmente empleados en la decoración cerámica.

- La fase de cocción se realiza mediante un ciclo cerámico habitual, desde bicocción tradicional a 900°C hasta la cocción de gres procelánico de alta temperatura a 1300°C.

Ejemplos

Ejemplo 1. Relación entre la formulación del pigmento y la DTP obtenida

A partir de mezclas de las materias primas: fosfato mono-amónico, carbonato de litio y óxido de hierro (seleccionadas entre las diversas alternativas que permiten aportar los óxidos P₂O₅, Li₂O y Fe₂O₃), se prepararon los pigmentos P1 a P8 con las composiciones químicas indicadas en la Tabla 2, expresadas en fórmula molar, a partir de los cuales se determinaron los coeficientes x e y según la fórmula (4).

Se calcinaron estas mezclas, P1 a P8, a 860°C con un tiempo de permanencia de 2 horas a temperatura máxima, para dar lugar a los correspondientes pigmentos.

Posteriormente, se prepararon las tintas por molturación a tiempo constante (240 min) en un molino discontinuo de laboratorio, empleando como material molturante bolas de Zr-Y de 0,3 – 0,4 mm de diámetro, empleando para ello la fórmula de la Tabla 3. Tras la molturación se midieron mediante difracción láser las DTP de las tintas, determinando los valores D₉₇, que se indican al final de la Tabla 2.

Tabla 2. Formulación de los pigmentos P1 a P8 y DTP (D₉₇) obtenida después de la molturación

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Fe ₂ O ₃	1,04	0,91	0,92	0,84	0,79	0,85	0,87	0,81
P ₂ O ₅	0,92	0,91	0,92	0,84	0,79	0,85	0,86	0,81
Li ₂ O	0,04	0,18	0,16	0,32	0,42	0,30	0,27	0,38
x	-0,04	0,09	0,08	0,16	0,21	0,15	0,13	0,19
y	0,08	0,09	0,08	0,16	0,21	0,15	0,14	0,19
x + y	0,04	0,18	0,16	0,32	0,42	0,30	0,27	0,38
D ₉₇	2,02	2,18	2,20	0,94	0,83	0,96	0,97	0,90

Tabla 3 Fórmula de la tinta

Componente	Peso (g)
Pigmento	48
Dispersante	12
Solvente	60

A partir de los datos de la Tabla 2, se representan los valores de D97 frente a la suma de los factores x e y, obteniendo la gráfica de la figura 1, donde puede comprobarse que, al alcanzar la suma de los parámetros x e y un valor superior a 0,20 se produce una espectacular reducción del tamaño de las partículas, llegando a alcanzar una granulometría de $D_{97} < 1$, adecuada para el empleo de las tintas en los cabezales de inyección estándar empleados en decoración cerámica. Es, por tanto, la concentración de litio en el pigmento la que, sorprendentemente, permite dicha reducción del tamaño.

Ejemplo 2. Molturación de las tintas en molino continuo

Con el fin de comprobar el efecto de la incorporación de litio en el pigmento, empleando el mismo en una molienda escalable a producción, se prepararon 4 molturaciones en molino continuo con recirculación, Tabla 4, preparadas en todos los casos con bolas de Ce-Y de 0,3 – 0,4 mm de diámetro. Las dos primeras operaciones, M1 y M2, se realizaron con un pigmento estándar de fosfato de hierro puro, sin incorporación de litio (es decir, con $x=0$ e $y=0$ en la fórmula (4)).

Tabla 4. Composición de los pigmentos y las tintas de las molturaciones en un molino continuo.

	M1	M2	M3	M4
Parámetros de los pigmentos (según la fórmula 4)				
x	0,00	0,00	0,00	0,00
y	0,00	0,00	0,20	0,20
Fórmula de la tinta (% en peso)				
Pigmento		38	34	38
Dispersante		10	10	8
Solvente		52	56	52

Se fueron tomando datos de las cuatro molturaciones en función de tiempo, tanto de la DTP ($D_{97} [\mu m]$), como del consumo energético específico en relación al peso de pigmento molturado ($W/M [kWh/kg]$).

Como puede comprobarse en la gráfica de la figura 2, en ninguna de las dos molturaciones realizadas empleando un pigmento estándar de fosfato de hierro sin litio, M1 y M2, se pudo alcanzar el objetivo de $D_{97} < 1 \mu m$, aunque se intuía que se podría lograr con una reducción de la concentración del pigmento en la tinta; eso sí, con un consumo específico extraordinariamente alto. Esto es debido a que los pigmentos de fosfatos de hierro preparados por tratamiento térmico de calcinación adquieren una estructura laminar, por lo que su molturación como tinta resulta extremadamente complicada: como se ha podido comprobar, los tiempos de molturación se incrementan y se limita en gran medida la distribución de tamaño de partícula de la tinta final, lo que condiciona el uso de la tinta. Efectivamente, tras un proceso de molturación de larga duración apenas se consigue alcanzar el objetivo del parámetro de distribución de partícula $D_{97} < 3 \mu m$, lo que obliga a emplear cabezales de impresión no estándar. Además, dada la estructura laminar de los pigmentos, la capacidad de filtrado de las tintas es muy escasa, por lo que pueden dar lugar a problemas en los cabezales de impresión.

Sin embargo en la molturación M3 preparada con el pigmento de P-Fe-Li, en este caso con $x=0,0$ e $y=0,2$ ya se alcanzó el objetivo buscado. Con el fin de comprobar si la concentración de dispersante era la adecuada, se realizó una cuarta molturación M4 con el mismo pigmento de P-Fe-Li y una concentración de dispersante menor (ver Tabla 4), resultando que la molturación era aún más eficaz llegándose al objetivo con un consumo específico de 2,9 kWh/kg de pigmento.

Ejemplo 3. Fabricación de baldosas cerámicas con brillo metálico decoradas empleando una tinta con pigmento de P-Fe-Li.

Se esmaltaron baldosas cerámicas de gres porcelánico para pavimento esmaltadas con un esmalte de composición adecuada al uso en peso de aproximadamente 350 g/m². Posteriormente se aplicó sobre ellas la tinta M4, utilizando para ello un cabezal DIMATIX 1024 L con una resolución del diseño de 1200 ppp, obteniéndose un peso de tinta aplicado (por unidad de superficie) de unos 55 g/m².

Tras la correspondiente cocción en un ciclo estándar de monococción de gres porcelánico a 1200°C se comprobó que las baldosas presentaban un aspecto perfectamente metalizado. Para cuantificar dicho aspecto metálico, mediante el empleo de un brillómetro multiángulo, se midió el brillo de las baldosas a distintos ángulos, figura -3-, tanto en la zona aplicada solo con esmalte (1) como en la parte decorada con tinta (2). Como puede verse en la gráfica de la figura 3, se produce un notable incremento de brillo a 60° en la zona aplicada con tinta, debido a la aparición del efecto metálico. A partir de los datos de la tabla se determinó el índice de brillo metálico de la zona decorada con tinta (2) según la ecuación 3, dando un valor de:

$$\theta_M = 61.7 - 35.2 = 26.5 \text{ UB}$$

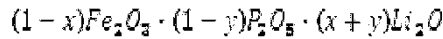
que indica un incremento de brillo debido al efecto metálico de 26,5 Unidades de Brillo, que contrasta con el nulo incremento de brillo de la zona no decorada (solo esmalte), cuyo valor de índice de brillo metálico sería:

$$\theta_M = 33.4 - 36.1 = -2.7 \text{ UB}$$

Toda la información referida a ejemplos o modos de realización, incluidas las tablas, forma parte de la descripción de la invención. Una persona experta en la técnica comprenderá fácilmente que puede combinar características de diferentes realizaciones con características de otras posibles realizaciones siempre que esa combinación sea técnicamente posible, como por ejemplo, combinar la fórmula M3 de la tabla 4, empleada para la molturación del pigmento como tinta con x=0,0 e y=0,2, pero con un pigmento diferente como el P5 de la tabla 2 (con x=0,21 e y=0,21) que optimiza la velocidad de molturación, o incluso con otro cualquiera dentro del rango de la fórmula general del pigmento (fórmula -4-) como podría ser el obtenido tomando los valores x=-0,1 e y=0,3, que permiten una concentración de Fe₂O₃ máxima (1,10) dentro del rango que define la fórmula.

REIVINDICACIONES

1. Pigmento cerámico empleado para la decoración de objetos cerámicos, caracterizado porque comprende en su formulación como óxidos fundamentales: óxido de fósforo y óxido de hierro como precursores de la desvitrificación de los cristales responsables de la obtención del brillo metálico, y óxido de litio como modificador de la estructura del pigmento y mejorador de la molturación del mismo, caracterizado porque la incorporación de óxido de litio en el fosfato de hierro se realiza según la fórmula, expresada en moles:



donde:

x está entre -0,10 y 0,30,

y está entre -0,10 y 0,30 y

la suma de x e y está entre 0,20 y 0,60.

2. Pigmento cerámico, según la reivindicación 1, caracterizado porque contiene, además de los tres óxidos fundamentales, uno o varios óxidos minoritarios, elegidos del grupo formado por SiO₂, SnO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO y CaO, añadidos en un contenido total expresado como suma de dichos óxidos, inferior a 0,10 moles.

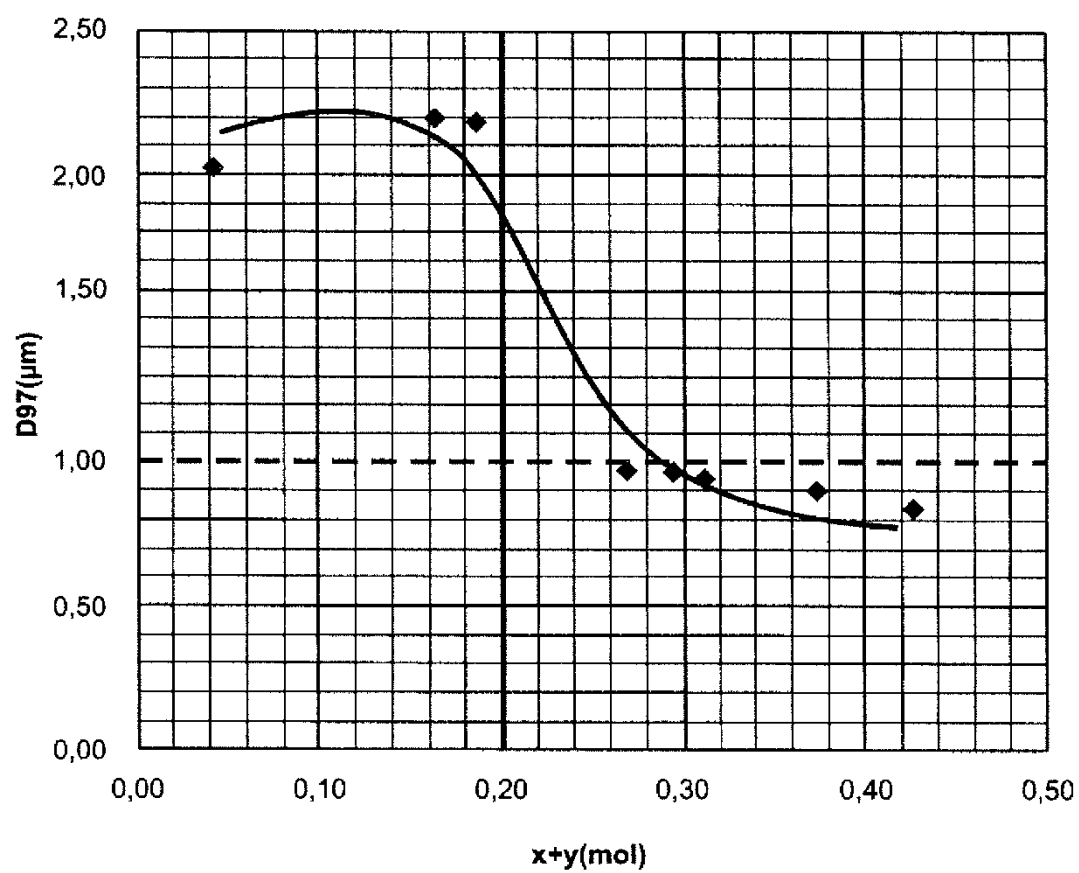
3. Uso de un pigmento cerámico según la reivindicación 1 o 2 para la decoración de objetos cerámicos.

4. Tinta preparada por molturación a partir de un pigmento como el descrito en la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque su fórmula se compone de una parte sólida en una proporción comprendida entre un 25% y un 50% en peso, correspondiente al pigmento de P-Fe-Li, un dispersante en una proporción comprendida entre el 1% y el 15% en peso, y una parte solvente, en una proporción comprendida entre el 35% y el 74% en peso.

5. Tinta, según la reivindicación 4, caracterizada porque los solventes se eligen del grupo formado por glicoles, hidrocarburos isoparafínicos y ésteres carboxílicos.

6. Proceso para decorar objetos cerámicos que se compone de las siguientes fases:

- Esmaltado de los objetos cerámicos,
- Decoración por inyección de tinta utilizando la tinta según la reivindicación 4 o 5,
- Finalización con un proceso convencional de cocción.

**Fig. 1**

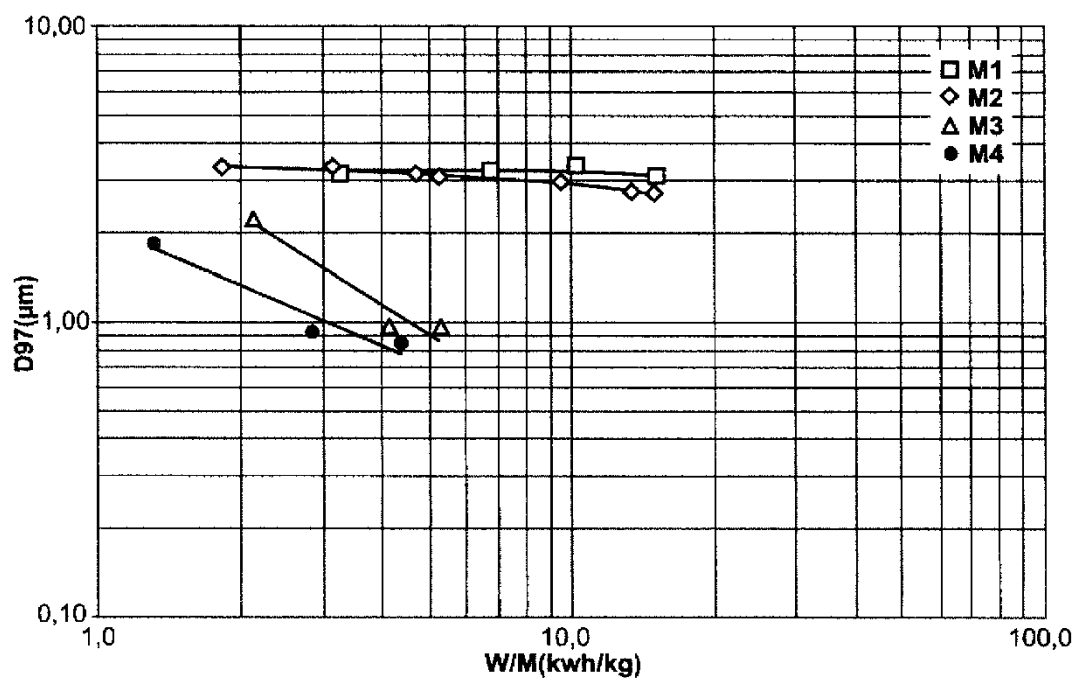


Fig. 2

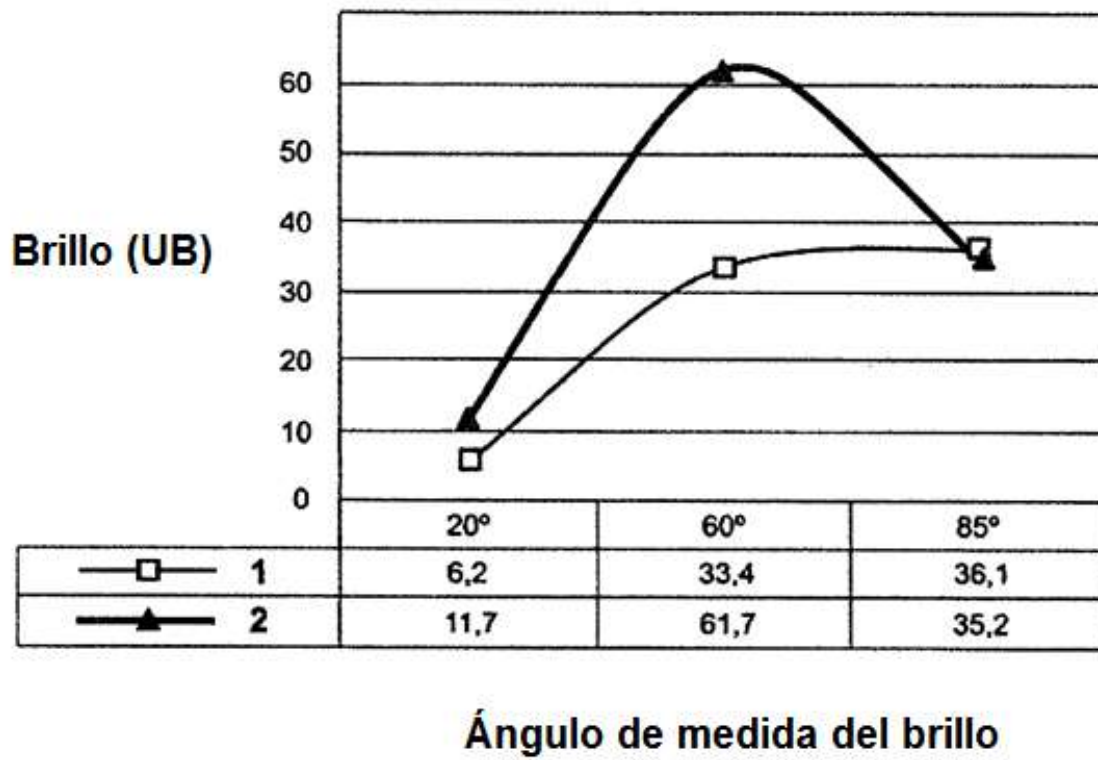


Fig. 3