

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 129**

51 Int. Cl.:

**C04B 41/86** (2006.01)

**C03C 8/04** (2006.01)

**B41M 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2016 E 16020342 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3299353**

54 Título: **Composición de tinta para recubrimientos cerámicos transparentes brillantes**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.02.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**AZAGRA SAEZ, María Pilar**

ES 2 805 129 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**

Composición de tinta para recubrimientos cerámicos transparentes brillantes

5 Área técnica

La presente invención se encuadra en el campo de los materiales para la industria cerámica, en particular tintas de esmalte con efecto de brillo transparente, destinadas a su aplicación mediante inyección, también denominada “inkjet”, dentro del sector de la cerámica industrial, tanto para baldosas cerámicas como para cerámica estructural y  
 10 sanitaria, con el fin de obtener un recubrimiento brillante transparente.

Definiciones

La distribución de tamaño de partícula (DTP), ya sea de un polvo, un producto granular o de partículas dispersas en  
 15 un líquido, es 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  $Dn\%$ , es un grupo 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), o  $n\%$  (expresada como porcentaje) del volumen de la muestra de control tiene un diámetro equivalente inferior a dicho  
 20 valor. Por ejemplo, un valor de  $d(v,0.50) = 0.80 \mu\text{m}$ , también expresado como  $D50 = 0.80 \mu\text{m}$  correspondería a la mediana de la DTP, en la que el 50% del volumen de la muestra de control tendría un diámetro equivalente inferior a  $0.80\mu\text{m}$ .

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

25

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

30

$d(v,0.97)$ , también expresado como  $D97$ , es el parámetro que se emplea habitualmente como límite superior de la DTP de las suspensiones y polvos.

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 tienen una capacidad de resolución de entre 300 y 400 ppp. Lógicamente, la resolución transversal a la dirección de impresión o resolución nativa es fija (y depende del cabezal empleado), mientras que la resolución longitudinal (es decir, la obtenida en la dirección de impresión de la pieza) puede variarse a voluntad en función de la frecuencia de disparo del cabezal (dentro del rango  
 40 de operación definido por el fabricante) y la velocidad de impresión de la pieza (en m/min). Por tanto, a igualdad de tamaño de los puntos impresos, una mayor resolución longitudinal implica un mayor peso aplicado de tinta por unidad de superficie.

Frita. Es un material vítreo insoluble, que se presenta normalmente en forma de escamas o gránulos, obtenido por  
 45 enfriamiento rápido de un fundido preparado a partir de una mezcla de sustancias químicas inorgánicas.

Temperatura de sinterización de un esmalte. La sinterización se define como el proceso de tratamiento térmico mediante el cual un sistema de partículas (o granos) individuales que conforman una pieza o cuerpo poroso evoluciona hasta un estado de máxima compactación y mínima porosidad. Durante dicho proceso pueden  
 50 producirse transformaciones químicas y físicas, con cambios microestructurales de la pieza, dando lugar a la

formación de nuevas fases cristalinas o vítreas. Este proceso depende de diversos factores, siendo los más importantes la temperatura del tratamiento térmico y el tiempo de reacción. Puede establecerse una temperatura de sinterización característica para cada composición de materias primas mediante la determinación de la curva de contracción de una probeta del material cuando éste se somete a un tratamiento térmico con una rampa fija de 5 incremento de temperatura.

#### Estado actual de la técnica

Tradicionalmente los esmaltes para la obtención de recubrimientos brillantes de baldosas u otros objetos cerámicos, también llamados (por su uso) esmaltes cerámicos, consistían básicamente en mezclas de materias primas como aportadoras de óxidos que, en las proporciones adecuadas, reaccionaban entre sí durante los ciclos de cocción. Debido precisamente a la necesidad de una adecuada reacción química entre las materias primas, estos ciclos de cocción “tradicionales” eran siempre de larga duración, llegando hasta las 24 horas e incluso más. Sin embargo, con la incorporación de los hornos de cocción rápida, con ciclos completos de entre 25 y 60 minutos, se universalizó el uso de fritas cerámicas, ya que se requería una rápida reacción de los componentes que únicamente podía lograrse si las materias primas ya estaban previamente fundidas en un todo homogéneo: la frita. Además, el uso de fritas permite la utilización de materias primas solubles en agua como boratos, carbonatos alcalinos, etc. (no utilizables directamente en suspensiones acuosas de esmalte) y disminuye la toxicidad de algunos óxidos como el PbO.

20 Existe un número casi infinito de composiciones químicas de esmaltes en las que el óxido fundamental es SiO<sub>2</sub>, caracterizado por su facilidad para generar vidrios en combinación con otros óxidos fundentes. Entre éstos, es de particular relevancia el óxido de boro, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que está presente en la práctica totalidad de los esmaltes empleados para la decoración de las baldosas cerámicas, en ciclos con temperatura máxima desde 900 °C hasta 1180 °C, resultando únicamente no ser imprescindible en ciclos de gres porcelánico a temperaturas de alrededor de 1200 °C

25 o más. Entre otras propiedades que aporta el óxido de boro a los esmaltes están:

.Fundencia, ya que forma eutécticos de bajo punto de fusión.

-Disminución del coeficiente de dilatación térmica (frente a otros fundentes como los óxidos alcalinos que la aumentan), lo que resulta fundamental para un buen acoplamiento entre el soporte cerámico y el esmalte.

-Aumento de las propiedades elásticas.

-Disminución de la viscosidad en estado fundido.

35

-Aumento del índice de refracción.

Sin embargo, la incorporación del óxido de boro a los esmaltes no resulta simple, debido a que, como se ha dicho, algunas de las materias primas que lo contienen como el ácido bórico o el bórax son solubles en agua, por lo que no funcionan bien en las suspensiones acuosas de los esmaltes cerámicos. Por otra parte, otras materias primas como la colemanita dan problemas de “crepitación” o estallido de las partículas al ser sometidas a tratamiento térmico, por lo que tampoco pueden ser empleadas directamente en esmaltes. Por tanto, el empleo de óxido de boro como componente de los esmaltes hace prácticamente imprescindible el empleo de fritas cerámicas.

45 Únicamente en algún caso, y por motivos muy concretos, se ha empleado algún tipo especial de borato, como es el borato de cinc, sustancia cristalina de muy baja solubilidad. Este es el caso de la patente US5753685A “Partially crystallizing enamel containing crystalline zinc borate seed material” que, además de frita, emplea también borato de cinc expresamente como germen de cristalización, para obtener un vidrio para moldeado, de naturaleza parcialmente cristalina, con el fin de evitar los problemas de conformado por adherencia a los moldes cuando se

trabaja con este tipo de vidrios.

En cuanto a la decoración final de las baldosas u otros objetos cerámicos esmaltados, la llegada hace apenas unos pocos años de la tecnología de impresión digital por inyección de tinta supuso una auténtica revolución en el sector, al tratarse de un proceso económico y de alta flexibilidad. Tanto es así que, actualmente, la gran mayoría de las baldosas cerámicas a escala mundial se decoran ya mediante un proceso de impresión por inyección de tintas de pigmentos (que se aplican sobre las piezas esmaltadas) en sustitución de los procesos de decoración mediante serigrafía o huecograbado empleados con anterioridad.

10 Inicialmente, las tintas empleadas para la decoración de los productos cerámicos eran sales solubles de cationes metálicos disueltas en solventes orgánicos de diferente naturaleza, 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. Por este motivo, las sales solubles pronto fueron sustituidas por pigmentos, de estructura cristalina no soluble, preparados en forma de suspensiones en medios solventes, las cuales son posteriormente molturadas hasta alcanzar una distribución tamaño de partícula (DTP) lo suficientemente pequeña como para que puedan emplearse en los cabezales de impresión habitualmente utilizados en cerámica.

20

En general, para la mayor parte de los cabezales, las especificaciones de los mismos (determinada por el diámetro de los inyectores) obliga a emplear tintas con una DTP de los sólidos acotada en el extremo superior. La mayor parte de los cabezales actualmente empleados en impresión de tintas para productos cerámicos limitan el uso a tintas con  $D_{97} < 1 \mu\text{m}$ . Además de limitar la cota superior en la DTP de las suspensiones de tinta también resulta fundamental evitar la formación de un exceso de granos finos de pigmento en la componente sólida de las tintas 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 sólidos superiores.

30

Podemos encontrar descritos en el estado de la técnica diversos procedimientos relacionados con la impresión de tintas de pigmentos, 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 de pigmentos 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 de pigmentos para aplicación por inyección. Estos procedimientos y tintas únicamente consiguen acabados en distintos colores por inyección, no siendo posible conseguir otro tipo de efectos cerámicos.

Además, la decoración de baldosas y otros objetos cerámicos siempre se ha caracterizado por la riqueza de "efectos cerámicos" obtenidos con distintos tipos de esmaltes (texturas, microrrelieves, lustres, contrastes brillo-mate, aspecto metálico, etc.) y estos, como ya se ha dicho, se venían realizando por procedimientos de decoración tradicional, como el huecograbado o la serigrafía. Resultaba muy tentador tratar de emplear la nueva tecnología de decoración por inyección de tinta también para la generación de estos llamados "efectos cerámicos", mediante la formulación de tintas, en este caso, de esmaltes. En este sentido, recientemente se ha venido asociando a la obtención de acabados brillantes transparentes en cerámica mediante el empleo de tintas de inyección la utilización de fritas como elementos fundentes, como es el caso descrito en la patente US 2013/0265376 "Inkjet compositions for forming functional glaze coatings", que emplea fritas transparentes para la preparación de tintas de esmalte.

También, en WO 2014/072553 "Composición de esmalte digital para inyección de tinta", se emplean mezclas de

materias primas y/o fritas, con tamaño de partícula inferior a 1.2 µm expresado como D100, e inferior a 1 µm expresado como D90 En esta patente se cita, como un ejemplo particular, una tinta de esmalte digital que proporciona un efecto brillo el cual, en las tres realizaciones de ejemplo, contiene como componente inorgánico mayoritario unas fritas denominadas 1 y 2, cuya composición química exacta no se cita, aunque sí se indica que  
5 contienen respectivamente los siguientes elementos:

Frita 1: Si, Al, B, Zn, Na, Ca

Frita 2: Si, Al, B, Zn

10

Además, en la patente también se citan un sinnúmero de materias primas, aunque sólo una de ellas, la colemanita, permite aportar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al esmalte transparente. Sin embargo, la colemanita, como ya se ha dicho, tiene un problema intrínseco en su uso sin fritas y es su tendencia a la crepitación, es decir, al estallido de las partículas durante el tratamiento térmico, lo que podría dar lugar a defectos en la superficie de la decoración vítrea.

15

Por otro lado, la fabricación de tintas de esmalte a partir de fritas resulta de difícil ejecución, debido a la naturaleza vítrea de las propias fritas que, al contrario que los pigmentos (de estructura cristalina), tienen un comportamiento elástico (que se incrementa cuando se emplea boro en su composición), lo que complica la molturación de las mismas, impidiendo alcanzar una DTP lo suficientemente fina como para poder ser empleadas en muchos de los  
20 cabezales de impresión habitualmente empleados para la fabricación de baldosas u otros objetos cerámicos decorados. De hecho, la propia patente WO 2014/072553 cita un valor de D90 < 1 µm, lo que implica un 10% de partículas por encima de 1 µm y limita su empleo a unos pocos tipos de cabezales especiales que permiten tamaños de partícula ligeramente superiores. Aparte de esta limitación, el uso de tintas de esmalte con una DTP algo superior a las conocidas tintas de pigmento se ve comprometido por el aumento en la velocidad de sedimentación  
25 que esto conlleva. En efecto, según la ley de Stokes (2), la velocidad de sedimentación de las partículas de un sólido de densidad ρ<sub>P</sub> en un líquido de densidad ρ<sub>f</sub> y viscosidad η es proporcional al cuadrado del radio (r) de las mismas:

$$V_s = \frac{2r^2g(\rho_P - \rho_f)}{9\eta} \quad (2)$$

30

Además, debido a las especificaciones de los fabricantes de cabezales de decoración cerámica, la viscosidad de las tintas debe ser muy baja. Si a esto le añadimos que la viscosidad se reduce de manera muy importante con el aumento de temperatura (la cual es elevada durante el proceso de impresión y puede serlo durante el transporte), podemos concluir que resulta fundamental tratar de mantener una DTP de las tintas lo más baja posible, lo cual no  
35 resulta posible con las actuales tintas brillantes preparadas por molturación de fritas.

Por este motivo queda pendiente en el estado de la técnica la resolución del problema de obtener tintas de esmalte que den aspecto brillante a la decoración de las baldosas u otros objetos cerámicos, salvando las dificultades asociadas al empleo de fritas en la composición de las mismas:

40

-Problemas de molturación de las fritas (elasticidad de las partículas), lo que provoca falta de reproducibilidad de las características de los lotes de fabricación.

-DTP superior a las tintas de pigmentos, lo que reduce su capacidad de filtrado (parámetro de control especificado  
45 por los fabricantes de cabezales) y aumenta su velocidad de sedimentación, disminuyendo, por tanto, la estabilidad con el tiempo de almacenaje y uso.

La presente invención propone una solución elegante y de fácil ejecución que resuelve estos problemas del estado de la técnica al lograr el efecto brillante buscado sin el empleo de productos de naturaleza vítrea, como por ejemplo fritas.

- 5 Jackson W M, en American Ceramic Society Bulletin 68, 87 (1989) describe esmaltes y pastas de baja cocción que comprenden borato de cinc.

#### Descripción de la invención

10 La presente invención se refiere a una tinta con las características de la reivindicación 1, al empleo de una composición de esmalte cerámico exenta de frita con las características de la reivindicación 10 y a un proceso de fabricación con las características de la reivindicación 11. En las reivindicaciones dependientes se describen realizaciones ventajosas.

15 La presente invención se refiere a una composición para vidriado, exenta de frita y por tanto realizada mediante la mezcla y molturación directa de los componentes, que comprende borato de cinc como fundente básico, que se utiliza para la fabricación de una tinta de esmalte la que, a su vez, da lugar a la obtención de un recubrimiento 100% vítreo y homogéneo, sin presencia de cristalizaciones, que aporta propiedades de brillo y transparencia cuando esta se emplea en un proceso de decoración de objetos cerámicos, que consta de las siguientes fases:

20

-Esmaltado convencional del producto cerámico.

-Decoración ink-jet (por inyección de tinta) empleando la tinta de esmalte de la invención.

25 -Finalización con un proceso convencional de cocción del producto cerámico, tanto en ciclo rápido como en ciclo lento.

Una composición para vidriado comprende, en su formulación, borato de cinc junto con una combinación de óxidos. El borato de cinc, como materia prima fundamental, aporta a la composición óxidos de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO en las  
30 proporciones estequiométricas correspondientes, lo que permite prescindir del uso de fritas cerámicas.

El borato de cinc se encuentra en una proporción comprendida entre un 3.5% y un 20.0% en peso con respecto al peso total, y la combinación de óxidos se encuentra en una proporción comprendida entre un 80.0% y un 96.5% en peso con respecto al peso total.

35

La combinación de óxidos, aparte de los aportados por el borato de cinc, comprende óxidos fundamentales como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>O (refiriéndose R<sub>2</sub>O al grupo de óxidos alcalinos Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O), RO (referido genéricamente RO a los óxidos de valencia (II) MgO, CaO, SrO, BaO), los cuales pueden ser incorporados a la composición para vidriado por mezclado a partir de las materias primas disponibles en el mercado con el fin de modificar sus  
40 propiedades en cuanto a fusibilidad y brillo. Pueden incorporarse asimismo óxidos complementarios elegidos del grupo formado por ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

La combinación de óxidos está formada por SiO<sub>2</sub> en una proporción comprendida entre el 52% y el 84% en peso, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una proporción comprendida entre el 3% y el 15% en peso, Li<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O en una proporción  
45 comprendida entre el 2% y el 13% en peso, MgO + CaO + SrO + BaO en una proporción comprendida entre el 5% y el 20% en peso y óxidos complementarios en una proporción comprendida entre el 0% y el 15% en peso, estando estos porcentajes expresados con respecto al peso total de la combinación de óxidos.

El proceso de fabricación comprende el mezclado de los componentes y la molturación de la mezcla, aunque puede opcionalmente añadirse entre ambas una fase de tratamiento térmico. Este tratamiento térmico consiste en la exposición de la mezcla a una temperatura inferior o igual a la temperatura característica de sinterización de la correspondiente composición, preferentemente durante un tiempo inferior a 2 horas.

5

Un objeto de la presente invención es la tinta de esmalte preparada por molturación a partir de la mencionada composición para vidriado, cuya fórmula se compone de una parte sólida en proporción comprendida entre un 25% y un 50% en peso, correspondiente al esmalte cerámico exento de frita anteriormente descrito, un dispersante en proporción comprendida entre el 1% y el 15% en peso, y una parte de solvente, en proporción comprendida entre el 10 35% y el 74% en peso, pudiendo ser los solventes glicoles, hidrocarburos o ésteres carboxílicos.

#### Ventajas de la invención

La incorporación del fundente borato de cinc, producto cristalino de muy baja solubilidad en agua, como materia 15 prima de aporte de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO en lugar de una frita, de naturaleza vítrea, conduce a una espectacular reducción del tiempo de molienda de las tintas, así como a una DTP mucho más fina, alcanzándose valores de D97 sensiblemente inferiores a 0.9 µm, lo que mejora su capacidad de filtración (la cual puede ser determinada como la velocidad de filtraje, caudal de tinta, a una determinada presión, habitualmente 2.5 bar, a través de un filtro estándar teflón de 5 µm de diámetro de poro) y su empleo en cabezales que requieren tintas por debajo de 1 µm.

20

Por lo tanto, mediante la nueva composición de la invención se mejora el estado de la técnica al superar el problema de la escasa capacidad de filtrado de las tintas de esmalte actuales basadas en fritas de vidrio, se obtienen tintas con una DTP inferior lográndose una mayor estabilidad de las mismas a lo largo del tiempo y se mejora la eficacia de la molturación, con lo que se reduce el tiempo necesario para alcanzar la DTP objetivo, con el consiguiente ahorro 25 energético, al tiempo que, obviamente, se logra una mayor estabilidad y repetitividad del proceso.

También debemos destacar que la velocidad de sedimentación de la tinta obtenida se reduce sustancialmente, lo que mejora todavía más su estabilidad con el tiempo y con la temperatura.

30 Asimismo, es destacable que un tiempo de molturación mucho más corto, como el necesario en esta composición de esmalte, implica además un proceso más estable y reproducible industrialmente, frente al proceso habitual a partir de fritas en el que los tiempos de molturación son extraordinariamente altos y sujetos a incidencias y grandes diferencias y dispersiones entre lotes, lo cual genera grandes problemas comerciales.

#### 35 Descripción de las figuras

La figura -1- muestra un diagrama de bloques simplificado del proceso de fabricación de la composición de esmalte cerámico, en el que aparecen la fase (1) de mezclado de borato de cinc con una combinación de óxidos, la fase (2) de tratamiento térmico, y la fase (3) de molturación de la mezcla obtenida.

40

La figura -2- muestra el esquema de trabajo simplificado correspondiente al Ejemplo 1 de la invención, en el que aparece la idéntica composición química en óxidos (4), el fritado (con bórax y óxido de cinc) (5), la mezcla (con borato de cinc) (6), la molturación en base acuosa (7), el secado (8), el micronizado o molturación en seco (9), la molturación de la tinta (10) y los tratamientos térmicos a baja temperatura (11).

45

La figura -3- muestra una gráfica de la evolución de la DTP (D97) de las tintas ensayadas en función de trabajo específico consumido para las 3 molturaciones de tintas T1, T2 y T3 del ejemplo 1.

La figura -4- muestra una gráfica de la variación del brillo (12) en función del ángulo para la tinta de esmalte brillante

T2, aplicada según se describe en el ejemplo 2, a distintas resoluciones de impresión (13) (en puntos por pulgada) y el esmalte de fondo sin aplicación de tinta (expresado como resolución 0).

Realización preferente de la invención

5

La presente invención se refiere a una composición para la fabricación de tinta de esmalte que da lugar a la obtención de un recubrimiento transparente brillante cuando ésta se emplea en un proceso de decoración de objetos cerámicos, el cual consta de las siguientes fases:

10 -Esmaltado convencional del producto cerámico.

-Decoración ink-jet (por inyección de tinta) empleando la tinta de esmalte de la invención.

-Finalización con un proceso convencional de cocción.

15

La presente invención se refiere, por tanto, en primer lugar a una composición de esmalte cerámico, exenta de frita y por tanto realizada por mezclado y molturación directa de los componentes, que comprende en su formulación como materia prima fundamental borato de cinc, que, por su contenido en B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO, aporta al esmalte la necesaria fusibilidad para garantizar la obtención tras la cocción de un recubrimiento vítreo, brillante, transparente y

20

homogéneo, con ausencia de cristalizaciones o infundidos. Además, la composición para tinta de esmalte contiene una combinación de óxidos como aportadoras del resto de los óxidos de dicho recubrimiento vítreo. Esta combinación de óxidos está compuesta por óxidos fundamentales elegidos del grupo formado por: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, CaO, SrO, BaO, y por óxidos adicionales elegidos del grupo formado por: ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc.

25

En una realización especialmente preferida de la invención, la composición para esmalte contiene borato de cinc en una proporción comprendida entre un 3.5% y un 20% en peso sobre el total de la composición. La combinación de óxidos que interviene en la misma, aparte de los aportados por el borato de cinc, está comprendida entre un 80.0% y un 96.5% en peso sobre el total de la composición, y se prepara por mezcla a partir de las materias primas

30

adecuadas, no vítreas, dentro del intervalo de composición en óxidos, expresado como % en peso, según la Tabla 1.

**Tabla 1. Rango de la combinación de óxidos**

| Óxidos   | % (en peso)* |
|--|--------------|
| SiO <sub>2</sub>   | 52 - 84      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                           | 3 - 15       |
| Li <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O | 2 - 13       |
| MgO + CaO + SrO + BaO                                    | 5 - 20       |
| Otros óxidos adicionales                                 | 0 - 15       |
| *referido al peso total de la combinación de óxidos      |              |

35

Como se indica en 0, además de los citados expresamente, la combinación de óxidos puede contener otros óxidos adicionales: ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, etc., siempre en un contenido total (expresado en % en peso) inferior al 15% del total de dicha composición. Nótese que entre estos óxidos minoritarios se cita el ZnO. Esta aportación alternativa de ZnO debe entenderse como independiente y adicional al aportado como parte del borato de cinc de la

40

composición total.

Esta composición de esmalte cerámico tiene un proceso característico de producción, tal y como puede verse en la figura -1-, que comprende una primera fase (1) de mezclado de borato de cinc con una combinación de óxidos y una segunda fase (3) de molturación de la mezcla obtenida. Entre ambas fases opcionalmente puede realizarse una fase (2) de tratamiento térmico con el fin de sinterizar los diferentes componentes en un todo homogéneo, lo que permite mejorar el rendimiento de la molturación posterior como tinta. Esta fase (2) de tratamiento térmico consiste en la exposición de la mezcla a una temperatura inferior o igual a la temperatura característica de sinterización de la correspondiente composición. Esta exposición se realizará preferentemente con una duración inferior a 2 horas.

Un objeto de la presente invención es la tinta preparada por molturación a partir de la anteriormente definida composición de esmalte y cuya fórmula se compone de una parte sólida, correspondiente a la composición de borato de cinc más una combinación de óxidos (ya sea tratada térmicamente o no), uno o varios dispersantes y una parte solvente (en la que los solventes pueden escogerse entre glicoles, hidrocarburos y ésteres carboxílicos), según la siguiente composición expresada en % en peso, tabla 2:

15 **Tabla 2. Rango de composiciones de las tintas**

| Componente  | % (en peso) |
|---|-------------|
| Parte sólida (Borato de cinc + combinación de óxidos) | 25 - 50     |
| Dispersante(s) y estabilizante(s)                     | 1 - 15      |
| Solvente(s)   | 35 - 74     |

Debido a la ausencia de fritas en la composición de la parte sólida, la tinta molturada alcanza una distribución de tamaño de partícula de la tinta determinada por un valor  $D_{97} < 0.90 \mu\text{m}$ , por lo que la hace apta por todo tipo de cabezales de impresión de los empleados en la decoración de productos cerámicos.

20 Se ha comprobado que, frente al comportamiento de las tintas preparadas por molturación de fritas, si se emplean composiciones de borato de cinc y materias primas exentas de fritas, según los rangos anteriormente especificados, éstas resultan mucho más fáciles de molturar (en el proceso de preparación de la tinta como suspensión en base solvente), pudiendo llegarse a distribuciones de tamaño de partícula (DTP) mucho más finas.

25 Así, frente a las tintas preparadas por molturación de fritas, con  $D_{90} < 1 \mu\text{m}$  (que, por tanto, podrían contener hasta un 10% de partículas por encima de  $1 \mu\text{m}$ ), las obtenidas según la presente invención, exentas de frita, alcanzan, como se ha indicado, valores de  $D_{97} < 0.90 \mu\text{m}$ , lo que prácticamente garantiza la ausencia total de partículas por encima de  $1 \mu\text{m}$ . De igual modo, la velocidad de sedimentación de la tinta se reduce sustancialmente, lo que mejora su estabilidad con el tiempo.

30 Otra ventaja adicional de la invención es la espectacular reducción del tiempo de molturación de las tintas. Esta reducción de tiempo posibilita la obtención de una DTP más estrecha, es decir, con un menor valor de amplitud. 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 2.5 bar, a través de un filtro estándar de Teflón de  $5 \mu\text{m}$  de tamaño de poro). Un tiempo de molturación mucho más corto implica, además, un proceso más estable y reproducible en comparación con el proceso habitual a partir de fritas en el que los tiempos de molturación son extraordinariamente altos y están sujetos a incidencias y diferencias entre lotes.

40 Por lo tanto, mediante la nueva composición de la invención, exenta de frita, (ya sea tratada térmicamente o no), se mejora el estado de la técnica al superar el problema técnico de la dificultad de molturación de tinta a partir de fritas; 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 de sólidos en la misma y optimizar el resultado final.

En cuanto al proceso de decoración de los objetos cerámicos, éste viene descrito por las siguientes fases:

5

-Fase de esmaltado sobre un soporte cerámico, la cual no es objeto de la presente invención ya que se realiza mediante un proceso convencional (ya sea a campana, aerógrafo, rotativa, disco, filera, etc.), empleando para ello cualquier tipo de esmalte adecuado al soporte y ciclo de cocción.

10 -Fase de decoración con la tinta de la presente invención, que se realiza preferentemente empleando un cabezal de inyección de los habitualmente utilizados en la decoración cerámica.

-Fase de cocción del producto cerámico decorado, que se realiza mediante un ciclo habitual, adaptado a los requerimientos del soporte cerámico empleado, que puede abarcar desde la bicocción tradicional a 900 °C hasta la  
15 cocción de gres porcelánico de alta temperatura a 1300 °C pudiendo emplearse tanto en ciclos tradicionales lentos de hasta 24 horas de frío a frío como en los más modernos ciclos de cocción con duraciones totales incluso inferiores a media hora.

Como ya se ha indicado, el uso de frita (tanto en esmaltes como en tintas) se había estandarizado para la  
20 fabricación de productos cerámicos en ciclos rápidos de cocción porque conduce a una óptima homogeneidad del esmalte y por tanto a una reacción mucho más rápida. Sorprendentemente, la nueva tinta de la invención, a pesar de tratarse de una mezcla de materias primas y no contener frita en su composición, conduce (mediante el proceso de decoración descrito) a un acabado perfectamente brillante, transparente y homogéneo cuando ésta se emplea en la fabricación de baldosas cerámicas en ciclos rápidos de cocción. El resultado se interpreta en base a las  
25 características físicas de la tinta fabricada. En efecto, frente a los esmaltes tradicionales preparados con mezclas de materias primas cuya DTP alcanzaba niveles superiores en torno a  $D_{97} = 45 \mu\text{m}$  y requerían, por tanto, ciclos largos de cocción para lograr una adecuada reacción entre los componentes, la tinta de la invención tiene un  $D_{97} < 0.90 \mu\text{m}$ , por lo que la reactividad de las partículas que la conforman es muy superior, permitiendo que la reacción química tenga lugar en el corto intervalo de cocción de los ciclos rápidos de cocción.

30

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.

35 Ejemplos

Ejemplo 1. Molturación de las tintas en molino continuo

Con el fin de comprobar el efecto de la sustitución de frita por borato de zinc y otras materias primas, se prepararon  
40 3 molturaciones en molino continuo con recirculación, preparadas en todos los casos con bolas de Ce-Y de 0.3 – 0.4 mm de diámetro.

A efectos de referencia, se fundió una frita F1 según la composición química expresada en % en peso de óxidos de la Tabla 3, empleando una temperatura de fusión de 1550 °C.

45

**Tabla 3 Composición química expresada en % en peso de óxidos de la componente sólida de la tinta de esmalte preparada con frita**

| Óxido                          | F1    |
|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 59.54 |
| ZrO <sub>2</sub>               | 1.26  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 7.12  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9.26  |
| Na <sub>2</sub> O              | 2.92  |
| K <sub>2</sub> O               | 3.56  |
| MgO                            | 0.31  |
| CaO                            | 10.11 |
| ZnO                            | 5.65  |

5 Previamente a su molturación como tinta esta frita se molturó en base acuosa hasta una DTP con D90 < 15 µm, procediéndose después a su secado y micronizado por molturación en seco, dando lugar a la correspondiente frita en polvo, M1, apta para incorporarse en la molturación de la tinta.

10 Por otra parte se preparó una mezcla Z2, con la misma composición química en óxidos de la frita F1, pero en esta ocasión exenta de frita, empleando únicamente una mezcla de borato de zinc y otras materias primas adecuadas.

Como borato de zinc se utilizó en concreto el producto FIREBRAKE ZB (fórmula química 2ZnO•B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•3.5H<sub>2</sub>O), siendo la fórmula utilizada de la composición, en cuanto a materias primas, la indicada en la tabla 4, expresada como % en peso de las materias primas.

15

**Tabla 4. Composición química expresada en % en peso de materias primas de la componente sólida de la tinta sin frita**

| Materias primas               | Z2    |
|-------------------------------|-------|
| Borato de zinc (FIREBRAKE ZB) | 14.40 |
| Nefelina                      | 23.20 |
| Wollastonita                  | 21.60 |
| Cuarzo                        | 18.50 |
| Feldespató potásico           | 20.40 |
| Zircón                        | 1.90  |

20 Esta composición se mezcló, Z2, y se micronizó por molturación en seco, dando lugar al correspondiente esmalte en polvo, M2, exento de frita, apto para incorporarse en la molturación de la tinta.

25 En tercer lugar, partiendo de la misma mezcla de materias primas Z2 de la tabla 4, se determinó su temperatura de sinterización, empleando un microscopio de calefacción MicroOvis de la marca Camar Electronica, dando un valor de 740 °C. A partir del valor obtenido de la temperatura de sinterización se prepararon dos muestras, C3 y C4 (en ambos casos a partir de la mezcla de materias primas Z2) por tratamiento térmico según el ciclo de indicado en la tabla 5:

**Tabla 5. Ciclos térmicos empleados para las muestras C3 y C4**

| Parámetros del ciclo térmico           | C3  | C4  |
|--|-----|-----|
| Temperatura máxima (°C)                | 700 | 740 |
| Permanencia a temperatura máxima (min) | 10  | 10  |

Dado que la prueba C4 presentaba un aspecto excesivamente compacto, lo que dificultaba la pulverización del producto, se seleccionó para la continuación del experimento únicamente la muestra C3, tratada a 700 °C (nótese que se trata de una temperatura muy inferior a la temperatura de fritado de la prueba F1: 1520 °C), micronizándola por molturación en seco para dar lugar al correspondiente esmalte en polvo M3.

Finalmente, las 3 composiciones micronizadas, M1, M2 y M3 se molturaron como tinta, empleando para ello las fórmulas de la tabla 6, dando lugar a las respectivas tintas T1, T2 y T3. A modo aclaratorio, en la figura -2- puede verse el esquema de referencias y procesos del ejemplo.

**Tabla 6. Fórmula de las tintas, expresadas en % en peso**

| Componente  | T1    | T2    | T3    |
|-------------|-------|-------|-------|
| Prueba M1   | 45.00 |       |       |
| Prueba M2   |       | 45.00 |       |
| Prueba M3   |       |       | 45.00 |
| Dispersante | 10.00 | 10.00 | 10.00 |
| Solvente    | 45.00 | 45.00 | 45.00 |

Se fueron tomando datos de las tres molturaciones en función de tiempo, tanto de la DTP (D97 [ $\mu\text{m}$ ]), como del consumo energético específico en relación al peso de sólido molturado (W/M [kWh/kg]). El objetivo en los 3 casos era alcanzar un valor de D97 < 1  $\mu\text{m}$ .

Como puede comprobarse en la gráfica de la figura -3- en la molturación T1 realizada empleando la frita F1 no se pudo alcanzar el objetivo de D97 < 1  $\mu\text{m}$ , y se intuía que la molturación se iba estabilizando sin bajar de DTP por lo que, en el improbable caso de lograrse el objetivo, el consumo específico resultaría extraordinariamente alto. Este hecho se asocia a que las fritas parecen comportarse de un modo elástico al ir alcanzando tamaños en torno a 1  $\mu\text{m}$ , resultando muy difíciles de molturar. Por esta razón, tras un proceso de molturación de larga duración apenas se consigue alcanzar el objetivo del parámetro de distribución de partícula D97 < 3  $\mu\text{m}$ , lo que obliga a emplear cabezales de impresión no estándar. Además, la capacidad de filtrado de las tintas es muy escasa, por lo que pueden dar lugar a problemas durante su empleo en los cabezales de impresión. Así mismo, al no lograr una DTP suficientemente pequeña, la velocidad de sedimentación se incrementa y, por tanto, la degradación de la tinta con el tiempo es sensiblemente superior a las tintas de pigmento.

Sin embargo, en la molturación T2, preparada a partir de la muestra M2 exenta de frita, sí se alcanzó el objetivo buscado, como puede verse en la misma figura -3-, llegándose al mismo con un consumo específico de 2.4 kWh/kg de sólido.

Por último, con la tinta T3 preparada a partir de la prueba tratada térmicamente C3, también se pudo alcanzar sobradamente el objetivo, aunque el trabajo requerido resultó superior al caso de la tinta T2, sin bien es cierto que el valor de D97 obtenido es inferior al de la tinta T2, por lo que podría reducirse el tiempo de molturación y el consumo energético específico.

En la Tabla 7 se indican los resultados de DTP correspondientes a las tintas T1, T2 y T3 al final de las correspondientes molturaciones, incluyendo la amplitud, ADTP, calculada según la ecuación (1), pudiéndose comprobar que la amplitud de DTP de las pruebas T2 y T3 es muy inferior al de la prueba T1.

5

**Tabla 7. DTP de las tintas**

| <b>Parámetro DTP</b> | <b>T1</b> | <b>T2</b> | <b>T3</b> |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|
| D10 (µm)             | 0.49      | 0.43      | 0.40      |
| D50 (µm)             | 0.69      | 0.59      | 0.54      |
| D90 (µm)             | 1.04      | 0.81      | 0.73      |
| D97 (µm)             | 1.34      | 0.90      | 0.81      |
| A <sub>PSD</sub>     | 0.80      | 0.63      | 0.61      |

Según estos datos, tanto la tinta T2 como la T3, con DTP por debajo de 1 µm, son muy estables tanto frente a la sedimentación con el tiempo como frente a la re-aglomeración, alargando por tanto su vida útil, en comparación con la tinta original T1 preparada con frita.

10

Ejemplo 2. Fabricación de baldosas cerámicas con efecto de contraste brillo-mate decoradas empleando una tinta de borato de zinc y materias primas exenta de frita.

Se esmaltaron baldosas cerámicas de gres rojo para pavimento esmaltadas con un esmalte mate de composición adecuada al uso, con un peso aplicado de aproximadamente 350 g/m<sup>2</sup>. Posteriormente se aplicó sobre ellas la tinta T2, utilizando para ello un cabezal estándar DIMATIX 1024 M a distintas resoluciones de diseño, desde 400 hasta 1800 ppp.

Tras la correspondiente cocción en un ciclo estándar de monococción de gres a 1140°C con una duración total de 40 minutos, se comprobó que las baldosas presentaban un aspecto mate en la zona no decorada, mientras que en las zonas decoradas con la tinta de esmalte T2 se iban obteniendo incrementos de brillo al ir aumentando la resolución del diseño y, por tanto, el peso de tinta aplicado. Para cuantificar el cambio de aspecto obtenido, se empleó un brillómetro multiángulo, midiéndose el brillo de las baldosas a distintos ángulos (20°, 60° y 85°), figura -4-, tanto en la parte decorada con tinta (variando la resolución de impresión en puntos por pulgada [ppp]), como en la zona en la que se aplicó sólo esmalte (indicada en la figura como resolución 0). Como puede verse en la gráfica, se produce un notable aumento de brillo en la zona en la que se aplicó la tinta (en los tres ángulos de medida), conforme se incrementa la resolución de la tinta aplicada.

Toda la información referida a ejemplos o realizaciones, incluidas las tablas, forma parte de la descripción de la invención.

35

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Tinta para recubrimientos cerámicos transparentes, preparada por molturación a partir de una composición de esmalte cerámico exenta de frita que comprende borato de cinc con una combinación de óxidos, caracterizada porque su fórmula se compone de una parte sólida en proporción comprendida entre un 25% y un 50% en peso, correspondiente a la composición de esmalte cerámico exenta de frita, un dispersante en proporción comprendida entre el 1% y el 15% en peso, y una parte de solvente, en proporción comprendida entre el 35% y el 74% en peso, y
- 10 caracterizada porque la tinta posee una distribución de tamaño de partícula caracterizada por un valor de  $D_{97} < 0.90 \mu\text{m}$ .
2. Tinta para recubrimientos cerámicos transparentes, según la reivindicación anterior, caracterizada porque los solventes se eligen del grupo formado por glicoles, hidrocarburos y ésteres carboxílicos.
- 15 3. Tinta para recubrimientos cerámicos transparentes, según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición de esmalte cerámico comprende borato de cinc en proporción comprendida entre 3.5% y 20.0% en peso con respecto a la composición de esmalte cerámico total.
- 20 4. Tinta para recubrimientos cerámicos transparentes, según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición de esmalte cerámico comprende la combinación de óxidos en una proporción comprendida entre un 80.0% y un 96.5% en peso con respecto a la composición de esmalte cerámico total.
5. Tinta para recubrimientos cerámicos transparentes, según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la
- 25 combinación de óxidos comprende óxidos fundamentales elegidos del grupo formado por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  y  $\text{BaO}$ , y óxidos adicionales elegidos del grupo formado por  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
6. Tinta para recubrimientos cerámicos transparentes, según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la combinación de óxidos está formada por  $\text{SiO}_2$  en una proporción comprendida entre el 52% y el 84% en peso,
- 30  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en una proporción comprendida entre el 3% y el 15% en peso,  $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  en una proporción comprendida entre el 2% y el 13% en peso,  $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$  en una proporción comprendida entre el 5% y el 20% en peso y óxidos adicionales en una proporción comprendida entre el 0% y el 15% en peso, estando estos porcentajes expresados con respecto al peso total de la combinación de óxidos.
- 35 7. Tinta para recubrimientos cerámicos transparentes, según las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición de esmalte cerámico se ha obtenido mezclando borato de cinc con una combinación de óxidos en una primera fase (1) y molturando la mezcla obtenida en una segunda fase (3).
8. Tinta para recubrimientos cerámicos transparentes, según la reivindicación 7, caracterizada porque la
- 40 composición de esmalte cerámico se ha obtenido mediante la realización de un tratamiento térmico en una fase (2) entre la fase (1) de mezclado y la fase (3) de molturación, consistiendo dicha fase (2) en la exposición de la mezcla a una temperatura inferior o igual a la temperatura característica de sinterización de la composición correspondiente.
9. Tinta para recubrimientos cerámicos transparentes, según la reivindicación 8, caracterizada porque la fase (2) de
- 45 tratamiento térmico tiene una duración inferior a 2 horas.
10. Empleo de una composición de esmalte cerámico exenta de frita tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la decoración de objetos cerámicos.

11. Proceso de fabricación de una composición cerámica tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 to 9, caracterizado porque en una primera fase (1) se mezcla borato de cinc con una combinación de óxidos y en una segunda fase (3) la mezcla obtenida es molturada.

5

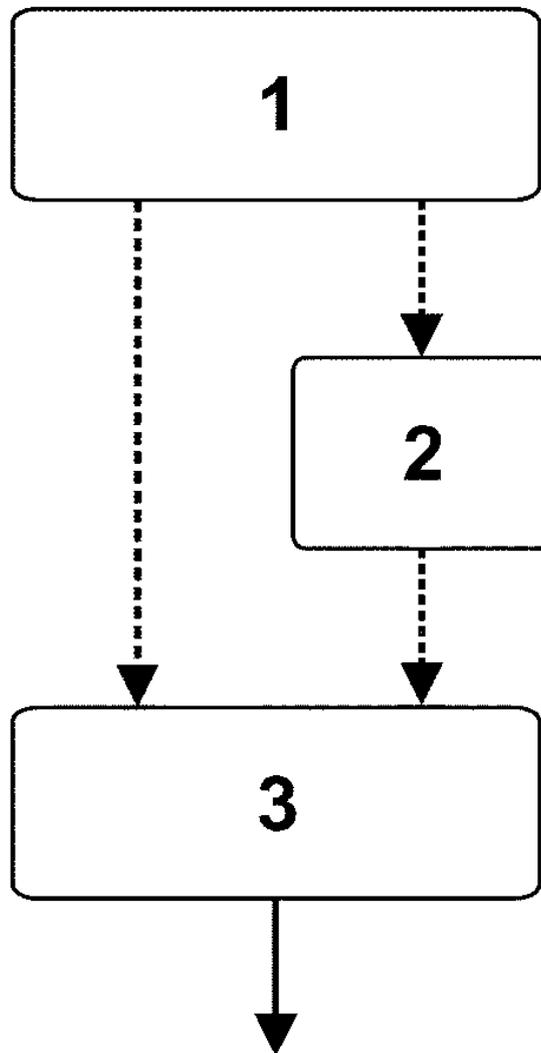
10

15

20

25

30



**Fig. 1**

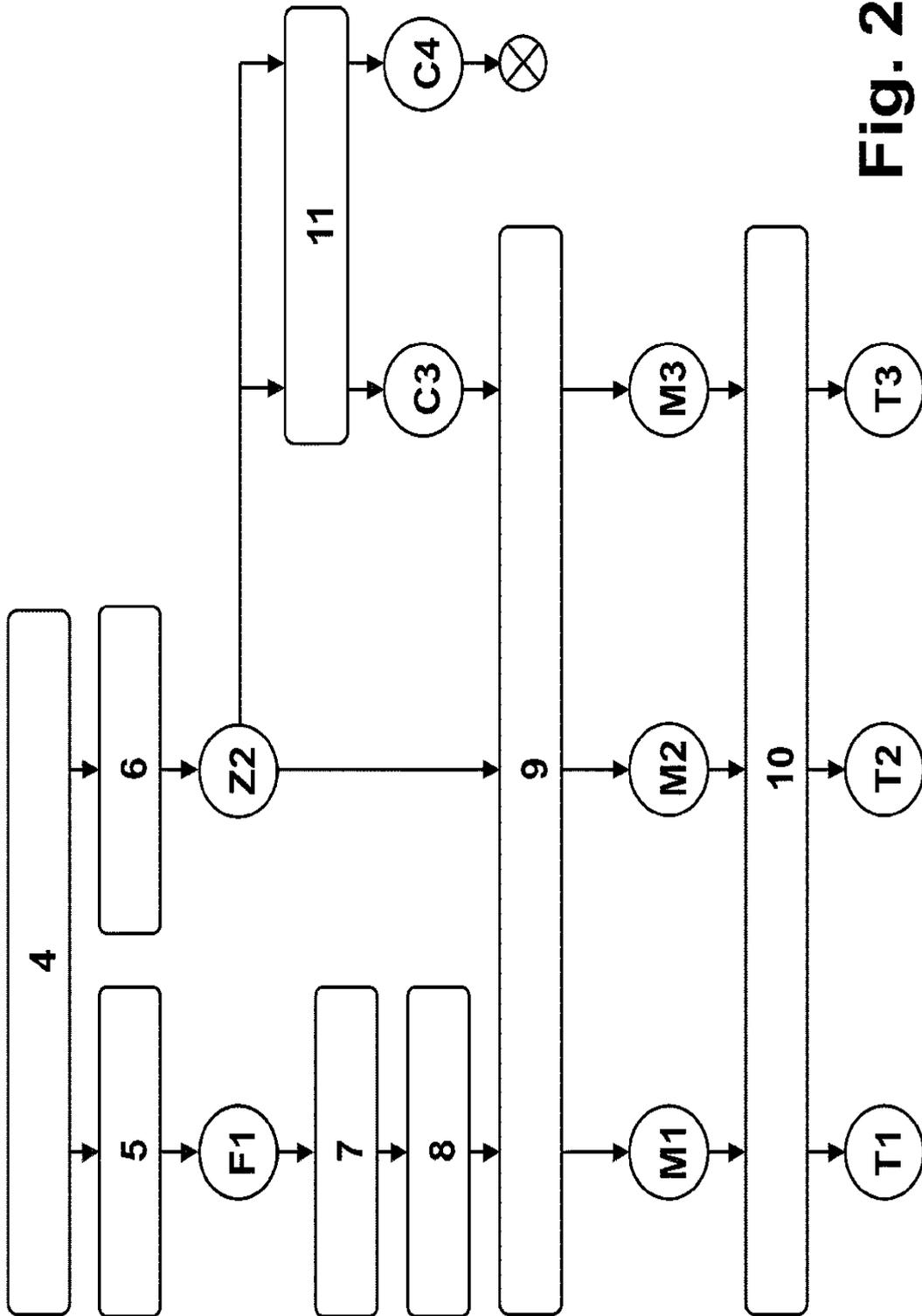
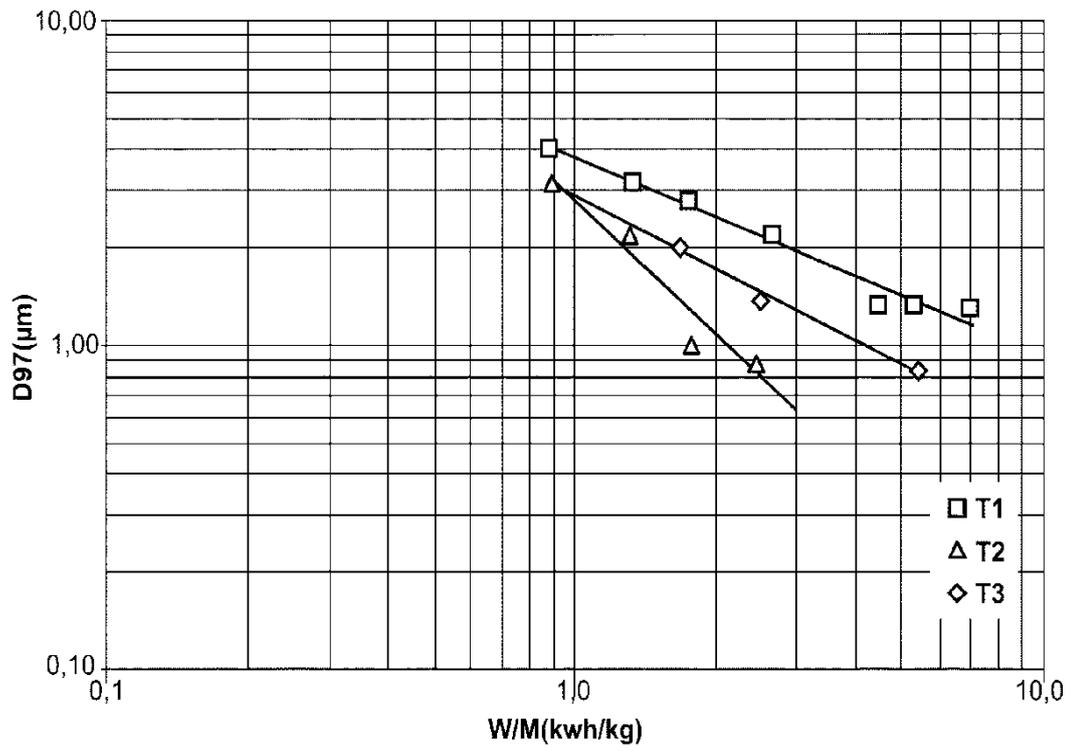
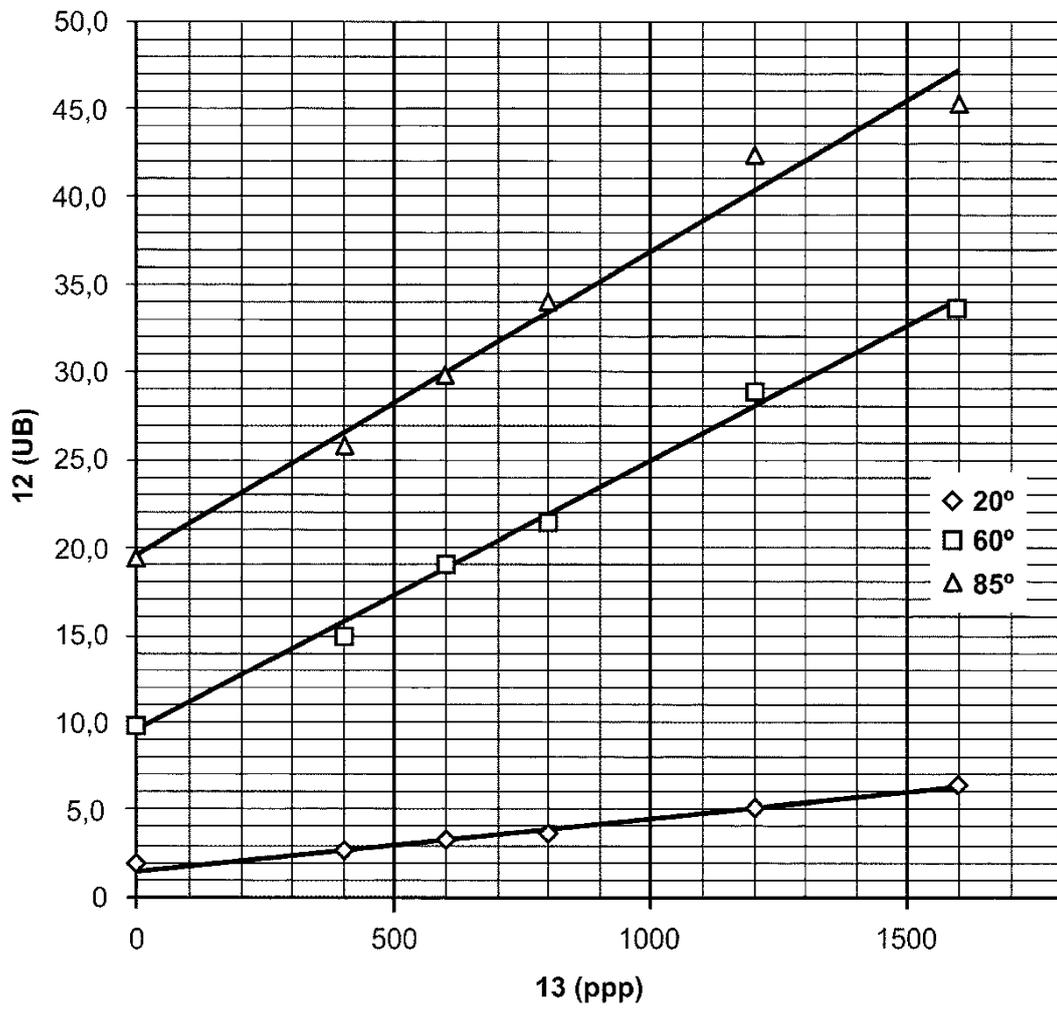


Fig. 2



**Fig. 3**



**Fig. 4**