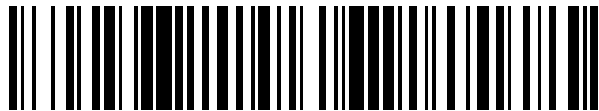


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 926 748**

21 Número de solicitud: 202130343

51 Int. Cl.:

**C03C 8/00** (2006.01)

**C04B 41/89** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**19.04.2021**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**27.10.2022**

71 Solicitantes:

**TORRECID, S.A. (100.0%)  
Ctra. Castellón s/n  
12110 Alcora (Castellón) ES**

72 Inventor/es:

**RUIZ VEGA, Óscar**

74 Agente/Representante:

**ARIZTI ACHA, Monica**

54 Título: **MÉTODO PARA PRODUCIR BALDOSAS CERÁMICAS DECORADAS CON PROTECCIÓN DE LOS EFECTOS CROMÁTICOS DERIVADOS DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS Y BALDOSAS CERÁMICAS RESULTANTES SEGÚN EL MÉTODO**

57 Resumen:

La presente invención es un método para producir una baldosa cerámica esmaltada y decorada con protección de los efectos cromáticos derivados de pigmentos cerámicos, preferentemente de los pigmentos responsables de los colores rojo y/o amarillo limón, una vez sometida a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1250 °C.

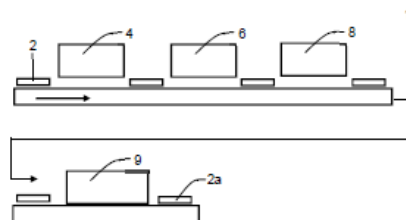


FIG.1

## DESCRIPCIÓN

### **MÉTODO PARA PRODUCIR BALDOSAS CERÁMICAS DECORADAS CON PROTECCIÓN DE LOS EFECTOS CROMÁTICOS DERIVADOS DE LOS PIGMENTOS CERÁMICOS Y BALDOSAS CERÁMICAS RESULTANTES SEGÚN EL MÉTODO**

La presente invención hace referencia a un método para producir una baldosa cerámica esmaltada y decorada con protección de los efectos cromáticos derivados de pigmentos cerámicos, preferentemente de los pigmentos responsables de los colores rojo y/o amarillo limón, una vez sometida a un ciclo de cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1250 °C.

### **ESTADO DE LA TÉCNICA**

La incorporación de la tecnología digital de inyección de tinta como procedimiento de decoración de baldosas cerámicas ha permitido una evolución en la tipología de producto que se comercializa, así como toda una serie de ventajas en gestión, proceso y producto, que han contribuido a mantener la competitividad del sector cerámico en general. Estos sistemas digitales para decoración están basados en la tecnología DOD de alta resolución (superior a 200 dpi), en la que se emplean cabezales que generan gotas de decenas de picolitros.

Hoy en día se pretende aprovechar las ventajas que ofrece la tecnología digital, no solamente para la etapa de decoración, sino también para el esmaltado de baldosas cerámicas. En ese sentido y empleando la misma tecnología DOD de alta resolución, la patente EP2947057B1 protege un esmalte digital para elevados gramajes, sin el empleo de antisedimentantes, referido a esmaltes digitales aptos para ser aplicados mediante técnicas digitales de inyección que permiten aplicar gramajes elevados, manteniendo las mismas características estéticas y técnicas que se obtienen con los esmaltes tradicionales y las técnicas de aplicación no digitales. Para evitar que el esmalte digital sea tixotrópico y por lo tanto presente problemas en el proceso de impresión por inyección, no se emplean, en la composición del mismo, antisedimentantes. Su composición comprende, al menos un medio que es líquido a temperatura ambiente, formado por una mezcla de agua y de disolventes polares y/o de media - baja polaridad, cuyo porcentaje en peso está comprendido entre un 20% y un 70 % del peso total del esmalte digital y, al menos una mezcla de fritas y/o materias primas cerámicas como

material formador del vidriado, cuyo porcentaje en peso está comprendido entre un 30 y un 80 % del peso total del esmalte digital.

Por su parte la patente ES2674978B1 protege un esmalte cerámico con posibilidades estéticas y técnicas mejoradas para su aplicación mediante tecnología digital de inyección de tinta sobre sustratos cerámicos, y que comprende un alto contenido en fritas y/o materias primas cerámicas de elevado tamaño de partícula. Además, dicho esmalte comprende agua, al menos un disolvente de la familia de los glicoles, carboximetilcelulosa, cloruro sódico y/o al menos un compuesto acrílico y/o al menos un compuesto de poliuretano.

La característica común de todas estas patentes existentes en el estado de la técnica es que se caracterizan por ser composiciones de esmaltes que no permiten el desarrollo de acabados cromáticos sin la alteración de los efectos cromáticos derivados de los pigmentos cerámicos. La razón se debe a que los esmaltes cerámicos, tanto digitales como convencionales, atacan a los pigmentos cerámicos que proporcionan el color durante el ciclo de cocción, destruyendo, parcial o totalmente, su estructura química, lo que da lugar a la pérdida del color. El hecho de superar esta limitación supondría una mejora en las características de las baldosas cerámicas, y permitiría considerarlas como alternativas viables frente a otros materiales como, por ejemplo, la madera.

La presente invención resuelve estas limitaciones mediante un método de esmaltado, tanto digital (mediante equipos de inyección de tinta), como convencional (mediante otras técnicas como aerografía, rodillo, filera, serigrafía o campana), que permite conseguir baldosas cerámicas que, una vez decoradas y cocidas, desarrollan los acabados cromáticos sin pérdida de color, preferentemente las baldosas que incluyen los colores rojo y amarillo limón.

## **EXPLICACIÓN DE LA INVENCION**

A lo largo de la invención y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Además, la palabra “comprende” incluye el caso “consiste en”. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

La presente invención tiene como primer objeto un método para producir una baldosa cerámica esmaltada y decorada con protección de los efectos cromáticos

derivados de pigmentos cerámicos. Para ello el método según la presente invención comprende:

- a. Suministrar una baldosa cerámica.
- b. Esmaltar sobre la baldosa cerámica con un primer esmalte cerámico mediante una estación de esmaltado.
- c. Depositar sobre el primer esmalte cerámico, un segundo esmalte cerámico mediante una estación de esmaltado, donde dicho segundo esmalte cerámico no contiene alcalinotérreos ni Zn.
- d. Imprimir una decoración con al menos una tinta conteniendo al menos un pigmento cerámico mediante una estación de impresión de inyección de tinta.
- e. Introducir la baldosa cerámica en un horno de cocción y realizar una cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1250 °C, resultando una baldosa cerámica decorada y cocida.

El término “esmaltar”, tal y como se utiliza en la presente invención, se refiere a un procedimiento de deposición de una composición de esmalte cerámico que comprende disolventes, fritas, materias primas y aditivos (dispersantes, humectantes, antiespumantes, etc.). La selección de dichos componentes vendrá determinada por diferentes aspectos técnicos como el efecto final que se desea conseguir después de la cocción (brillo transparente, brillo opaco, mate, mate transparente, mate satinado, etc.), el tipo de producto al que va destinado (porcelánico, porosa, etc.), la temperatura máxima de cocción, la tecnología empleada para esmaltar (inyección de tinta, aerografía rodillo, filera, serigrafía o campana), entre otros.

El término “no contener alcalinotérreos ni Zn”, tal y como se utiliza en la presente invención, se refiere a la ausencia de los cationes Mg, Ca, Sr, Ba y Zn, bien sea en la composición de una frita o bien en la composición de cualquier compuesto inorgánico. Ejemplos de fritas y compuestos inorgánicos basados en los cationes Mg, Ca, Sr, Ba y Zn, a título enunciativo pero no limitativo, son fritas de Mg, fritas de Ca, fritas de Sr, fritas de Ba, fritas de Zn,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ , ZnO, anortita y dolomita. A su vez, ejemplos de fritas y compuestos inorgánicos sin Mg, Ca, Sr, Ba y Zn, a título enunciativo pero no limitativo, son fritas de Na, fritas de B, fritas de Na y B, fritas de  $\text{ZrSiO}_4$ , feldespato sódico, feldespato potásico, nefelina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y cuarzo.

Por su parte el término “pigmento cerámico” tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a todo compuesto inorgánico sintético o natural que se caracteriza por permanecer inalterable y aportar una coloración al soporte cerámico una vez

depositado sobre el mismo y realizado el tratamiento térmico correspondiente. Ejemplos de pigmentos cerámicos, a título enunciativo, pero no limitativo, son diversas estructuras cristalinas como silicato de zirconio, olivino, esfena, espinelas, perovskitas, hematitas, etc., tal cual o dopadas con cationes como por ejemplo praseodimino, vanadio, cobalto, hierro, cromo, cerio, etc., óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cromo y óxido de cobalto.

El término “color rojo”, tal y como se utiliza en la presente invención, se refiere a todo efecto cromático en la baldosa cerámica cocida caracterizado por presentar un valor de la coordenada cromática  $a^*$  igual o superior a cero, con independencia del valor de la coordenada cromática  $b^*$ , y que ha sido obtenido a partir de un pigmento cerámico.

En este sentido es posible el uso preferente de cualquier pigmento cerámico rojo, preferiblemente, el pigmento rojo de óxidos de hierro rojo, debido a que es el que ofrece, después de la cocción, el tono más rojo sin presentar problemas de toxicidad, como sí ocurre en los pigmentos cerámicos que contienen Cd y Se.

El término “color amarillo limón”, tal y como se utiliza en la presente invención, se refiere a todo efecto cromático en la baldosa cerámica cocida caracterizado por presentar un valor de la coordenada cromática  $b^*$  igual o superior a cuarenta, con independencia del valor de la coordenada cromática  $a^*$ , y que ha sido obtenido a partir de un pigmento cerámico.

Asimismo, la presente invención también contempla el uso preferente de tintas que utilicen cualquier pigmento cerámico amarillo limón, preferiblemente los pigmentos cerámicos amarillos que comprenden en su composición titanio, cromo, níquel, antimonio o mezcla de ellos. Ejemplos de pigmentos cerámicos de que proporcionan color amarillo limón, a título enunciativo, pero no limitativo, son el pigmento cerámico basado en titanio, cromo y antimonio y el pigmento cerámico basado en titanio, níquel y antimonio.

Esta invención también contempla la opción de aplicar un tercer esmalte cerámico después de la impresión con la tinta de color rojo y/o amarillo limón con el fin de aportar una protección adicional a la decoración. Así, una forma preferente de realización consiste en un método para producir una baldosa cerámica esmaltada y decorada con efectos cromáticos de color rojo y/o amarillo limón donde, posteriormente al paso de imprimir la al menos tinta de color rojo o amarillo limón mediante la estación de impresión de inyección de tinta y, antes de introducirla en un horno de cocción, se realiza un esmaltado con un tercer esmalte cerámico, mediante una estación de esmaltado, donde dicho tercer esmalte cerámico no contiene alcalinotérreos ni Zn.

De acuerdo con la presente invención, los esmaltes cerámicos se depositan con un gramaje comprendido entre 30 g/m<sup>2</sup> y 1000 g/m<sup>2</sup> mediante técnicas de esmaltado como inyección de tinta, aerografía, rodillo, filera, serigrafía, campana o combinaciones de ellas. En el caso de que la tecnología de esmaltado empleada sea inyección de tinta, se utilizarán esmaltes cerámicos denominados esmaltes cerámicos digitales. La denominación de esmalte cerámico digital se refiere a un esmalte cerámico específicamente formulado para poder ser depositado mediante la tecnología de inyección de tinta. En este sentido, una forma preferente de realización de la presente invención contempla un método para producir una baldosa cerámica esmaltada y decorada digitalmente, con protección de los efectos cromáticos derivados de pigmentos cerámicos, que comprende:

- a. Suministrar una baldosa cerámica.
- b. Esmaltar sobre la baldosa cerámica con un primer esmalte cerámico digital mediante una estación de esmaltado de tecnología de inyección de tinta donde el esmalte cerámico digital tiene un tamaño de partícula (D90) no superior a 1 micrómetro y se deposita sobre la baldosa cerámica con un gramaje comprendido entre 30 g/m<sup>2</sup> y 1000 g/m<sup>2</sup>.
- c. Depositar sobre el primer esmalte cerámico digital, un segundo esmalte cerámico digital mediante una estación de esmaltado de tecnología de inyección de tinta, donde el segundo esmalte cerámico digital no contiene alcalinotérreos ni Zn, tiene un tamaño de partícula (D90) no superior a 1 micrómetro y se deposita con un gramaje comprendido entre 30 g/m<sup>2</sup> y 1000 g/m<sup>2</sup>.
- d. Imprimir una decoración con al menos una tinta conteniendo al menos un pigmento cerámico mediante una estación de impresión de inyección de tinta.
- e. Introducir la baldosa cerámica en un horno de cocción y realizar una cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950 °C y 1250 °C, resultando una baldosa cerámica decorada y cocida.

La selección del gramaje final del esmalte cerámico digital dependerá del efecto estético final que se quiera proporcionar a la baldosa cerámica. Ciertas composiciones de esmaltes cerámicos digitales requieren mayor gramaje que otras para conseguir, después de la cocción, los efectos estéticos deseados.

Una característica adicional del método según la presente invención es que permite conseguir, de forma preferente, efectos cromáticos de color rojo y/o amarillo limón combinados con efectos estéticos proporcionados por cualquier esmalte cerámico

una vez cocida la baldosa cerámica. Ejemplos de efectos estéticos generados por esmaltes cerámicos, a título enunciativo, pero no limitativo, son brillo transparente, brillo opaco, mate transparente, mate opaco, mate satinado o mezcla de ellos.

5 Como se ha indicado anteriormente, una vez esmaltada y decorada la baldosa cerámica, es necesario realizar una cocción de la misma para que el esmalte cerámico desarrolle el efecto estético final y el pigmento cerámico se integre completamente en el esmalte cerámico. En este sentido, la presente invención contempla que el horno de cocción sea un horno de cocción de gas natural habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas. Indicar también que, de acuerdo con la presente invención, la  
10 selección de la temperatura máxima, comprendida entre 950 °C y 1250 °C, dependerá de la tipología de tintas y esmaltes que se depositen sobre la baldosa cerámica. Finalmente cabe indicar que el método para producir una baldosa cerámica esmaltada y decorada con decorada con protección de los efectos cromáticos derivados de pigmentos cerámicos según la presente invención, no limita la inclusión o incorporación de otros  
15 procesos o pasos que aporten otras propiedades estéticas, y/o cromáticas y/o funcionalidades adicionales a las que se protegen en esta invención, tanto antes de la cocción como después.

Teniendo en cuenta todo lo descrito anteriormente, la presente invención tiene como segundo objeto una baldosa cerámica esmaltada y decorada según el método de  
20 la presente invención, caracterizada por desarrollar efectos cromáticos sin alteración del pigmento cerámico una vez cocida.

Otras características de la presente invención se extraen de las reivindicaciones, las figuras y la descripción de las figuras. Las características y combinaciones de características mencionadas anteriormente en la descripción, así como las  
25 características y combinaciones de características mencionadas a continuación en la descripción de las figuras y/o mostradas solas en las figuras y/o descritas en las formas preferentes de realización, son utilizables no solo en la combinación indicada en cada caso, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el ámbito de la invención. Por tanto, debe entenderse que también están comprendidas y divulgadas por la invención,  
30 aquellas formas de realización de la invención que no se muestren de manera explícita en las figuras ni se expliquen, pero que se puedan extraer a través de combinaciones de características separadas de las formas de realización expuestas, y que se puedan generar a partir de éstas. Por consiguiente, también se considerarán divulgadas aquellas

formas de realización y combinaciones de características que no presenten todas las características de una reivindicación independiente formulada originalmente.

### DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5 En las figuras, los elementos iguales o de igual función van acompañados de los mismos símbolos de referencia.

La FIG. 1 representa esquemáticamente el método para producir una baldosa cerámica esmaltada y decorada según la presente invención (1). Así, el método sigue el sentido indicado por la flecha, es decir, de izquierda a derecha, iniciándose con el suministro de la baldosa cerámica (2). Seguidamente dicha baldosa cerámica (2) pasa a la estación de esmaltado (4) donde se deposita el esmalte cerámico (3), con un gramaje comprendido entre 30 g/m<sup>2</sup> y 1000 g/m<sup>2</sup>. A continuación, la baldosa cerámica (2) pasa a la estación de esmaltado (6) donde se deposita el esmalte cerámico (5), caracterizado por no contener alcalinotérreos ni Zn y que se deposita con un gramaje comprendido entre 30 g/m<sup>2</sup> y 1000 g/m<sup>2</sup>. Posteriormente la baldosa cerámica (2) pasa a la estación de impresión de inyección de tinta (8) donde se imprime al menos una tinta (7). El método finaliza con la entrada de la baldosa cerámica (2) en un horno de cocción (9) donde se somete a una cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950°C y 1250°C. Una vez finalizado la cocción se obtiene una baldosa cerámica cocida (2a) esmaltada y decorada con protección de los efectos cromáticos derivados de pigmentos cerámicos, preferentemente de color rojo y/o amarillo limón, resultante del método según la presente invención.

La FIG. 2 representa esquemáticamente el método para producir una baldosa cerámica esmaltada y decorada según la presente invención (1) en el que se incluye adicionalmente una estación de esmaltado posteriormente a la impresión de la al menos una tinta, preferentemente de color rojo o amarillo limón, y antes de introducirla en el horno de cocción. Así, el método sigue el sentido indicado por la flecha, es decir, de izquierda a derecha, iniciándose con el suministro de la baldosa cerámica (2). Seguidamente dicha baldosa cerámica (2) pasa a la estación de esmaltado (4) donde se deposita el esmalte cerámico (3), con un gramaje comprendido entre 30 g/m<sup>2</sup> y 1000 g/m<sup>2</sup>. A continuación, la baldosa cerámica (2) pasa a la estación de esmaltado (6) donde se deposita el esmalte cerámico (5), caracterizado por no contener alcalinotérreos ni Zn, y que se deposita con un gramaje comprendido entre 30 g/m<sup>2</sup> y 1000 g/m<sup>2</sup>. Posteriormente la baldosa cerámica (2) pasa a la estación de impresión de inyección de tinta (8) donde

se imprime al menos una tinta (7). A continuación, la baldosa cerámica (2) pasa a la estación de esmaltado (11) donde se deposita el esmalte cerámico (10), caracterizado por no contener alcalinotérreos ni Zn, y que se deposita con un gramaje comprendido entre 30 g/m<sup>2</sup> y 1000 g/m<sup>2</sup>. El método finaliza con la entrada de la baldosa cerámica (2) en un horno de cocción (9) donde se somete a una cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950°C y 1250°C. Una vez finalizado la cocción se obtiene una baldosa cerámica cocida (2a) esmaltada y decorada con protección de los efectos cromáticos derivados de pigmentos cerámicos, preferentemente de color rojo y/o amarillo limón, resultante del método según la presente invención.

La FIG. 3 representa esquemáticamente una vista lateral de la baldosa cerámica esmaltada y decorada según la presente invención una vez cocida (2a), la cual muestra una capa de esmalte cerámico (3) sobre la que se ha depositado una capa de esmalte cerámico (5) caracterizado por no contener alcalinotérreos ni Zn, seguido de una decoración con al menos una tinta cromática (7), preferentemente de color rojo o amarillo limón.

La FIG. 4 representa esquemáticamente una vista lateral de la baldosa cerámica esmaltada y decorada según la presente invención una vez cocida (2a), la cual muestra una capa de esmalte cerámico (3) sobre la que se ha depositado una capa de esmalte cerámico (5), caracterizado por no contener alcalinotérreos ni Zn, seguido de una decoración con al menos una tinta cromática (7), preferentemente de color rojo o amarillo limón y, finalmente, una capa de esmalte cerámico (10), caracterizado por no contener alcalinotérreos ni Z.

### FORMAS PREFERENTES DE REALIZACIÓN

La presente invención se explica más detalladamente mediante formas preferentes de realización haciéndose referencia a las figuras. Los siguientes ejemplos se proporcionan a título ilustrativo, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

**Ejemplo 1.** Obtención de una baldosa cerámica de monococción porosa con efecto brillo transparente decorada con tinta de color rojo y tinta de color amarillo limón.

Se preparó una baldosa cerámica CT1 siguiendo el método según la presente invención y que comprendió los siguientes pasos:

- a. Suministrar una baldosa cerámica (2).

- b. Esmaltar sobre la baldosa cerámica (2) con un primer esmalte cerámico (3) que desarrolla efecto brillo transparente mediante una estación de esmaltado digital (4), aplicando un gramaje de 100 g/m<sup>2</sup>.
- 5 c. Depositar sobre el primer esmalte cerámico (3), un segundo esmalte cerámico (5) que desarrolla efecto brillo transparente, caracterizado por no contener alcalinotérreos ni Zn, mediante una estación de esmaltado digital (6), aplicando un gramaje de 30 g/m<sup>2</sup>.
- 10 d. Imprimir dos tintas cromáticas que permiten desarrollar los colores rojo y amarillo limón mediante una estación de impresión de inyección de tinta (8). En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m<sup>2</sup>.
- e. Introducir la baldosa cerámica en un horno de cocción (9) y realizar una cocción en un ciclo de cocción del tipo monococción porosa, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1120 °C.
- A su vez se preparó una baldosa cerámica CT2 siguiendo el método tradicional
- 15 de esmaltado según el estado de la técnica y que comprendió los siguientes pasos:
- a. Suministrar una baldosa cerámica (2).
- b. Esmaltar sobre la baldosa cerámica (2) con un primer esmalte cerámico (3) que desarrolla efecto brillo transparente, mediante una estación de esmaltado digital (4), aplicando un gramaje de 100 g/m<sup>2</sup>.
- 20 c. Imprimir dos tintas cromáticas que permiten desarrollar los colores rojo y amarillo limón mediante una estación de impresión de inyección de tinta (8). En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m<sup>2</sup>.
- d. Introducir la baldosa cerámica en un horno de cocción (9) y realizar una cocción en un ciclo de cocción del tipo monococción porosa, habitualmente empleado en
- 25 el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1120 °C.
- Una vez cocidas, las baldosas cerámicas CT1 y CT2 se evaluaron desde el punto de vista de rendimiento cromático de ambos colores. En la siguiente tabla se muestra la medida de los parámetros cromáticos L, a\* y b\* en ambas baldosas cerámicas para cada uno de los colores. Como se puede observar, la obtención de la baldosa cerámica CT1
- 30 según la presente invención, permite obtener el color rojo y amarillo limón mientras que en la baldosa cerámica CT2 no se obtienen los rendimientos cromáticos deseados.

Tabla 1

	CT1			CT2		
	L	a*	b*	L	a*	b*
Rojo	78,17	39,88	30,93	79,72	-0,93	8,88
Amarillo limón	85,45	-4,58	55,66	86,47	-5,81	37,14

**Ejemplo 2.** Obtención de una baldosa cerámica de monococción porosa con efecto mate decorada con tinta de color rojo y tinta de color amarillo limón.

Se preparó una baldosa cerámica CT3 siguiendo el método según la presente  
5 invención y que comprendió los siguientes pasos:

- a. Suministrar una baldosa cerámica (2).
- b. Esmaltar sobre la baldosa cerámica (2) con un primer esmalte cerámico (3) que desarrolla efecto mate mediante una estación de esmaltado a pistola (4), aplicando un gramaje de 500 g/m<sup>2</sup>.
- 10 c. Depositar sobre el primer esmalte cerámico (3), un segundo esmalte cerámico (5) que desarrolla efecto mate transparente, caracterizado por no contener alcalinotérreos ni Zn, mediante una estación de esmaltado digital (6), aplicando un gramaje de 30 g/m<sup>2</sup>.
- d. Imprimir dos tintas cromáticas que permiten desarrollar los colores rojo y amarillo  
15 limón mediante una estación de impresión de inyección de tinta (8). En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m<sup>2</sup>.
- e. Introducir la baldosa cerámica en un horno de cocción (9) y realizar una cocción en un ciclo de cocción del tipo monococción porosa, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1140 °C.

20 A su vez se preparó una baldosa cerámica CT4 siguiendo el método tradicional de esmaltado según el estado de la técnica y que comprendió los siguientes pasos:

- a. Suministrar una baldosa cerámica (2).
- b. Esmaltar sobre la baldosa cerámica (2) con un primer esmalte cerámico (3) que desarrolla efecto mate, mediante una estación de esmaltado a pistola (4),  
25 aplicando un gramaje de 500 g/m<sup>2</sup>.
- c. Imprimir dos tintas cromáticas que permiten desarrollar los colores rojo y amarillo limón mediante una estación de impresión de inyección de tinta (8). En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m<sup>2</sup>.

- d. Introducir la baldosa cerámica en un horno de cocción (9) y realizar una cocción en un ciclo de cocción del tipo monococción porosa, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1140 °C.

Una vez cocidas, las baldosas cerámicas CT3 y CT4 se evaluaron desde el punto de vista de rendimiento cromático de ambos colores. En la siguiente tabla se muestra la medida de los parámetros cromáticos L, a\* y b\* en ambas baldosas cerámicas para cada uno de los colores. Como se puede observar, la obtención de la baldosa cerámica CT3 según la presente invención, permite obtener el color rojo y amarillo limón mientras que en la baldosa cerámica CT4 no se obtienen los rendimientos cromáticos deseados.

10

**Tabla 2**

	CT3			CT4		
	L	a*	b*	L	a*	b*
Rojo	70,79	15,84	18,43	90,55	-0,75	7,52
Amarillo limón	86,14	-6,3	51,63	86,81	-4,13	29,55

**Ejemplo 3.** Obtención de una baldosa cerámica de porcelánico con efecto brillo opaco decorada con tinta de color rojo y tinta de color amarillo limón.

Se preparó una baldosa cerámica CT5 siguiendo el método según la presente invención y que comprendió los siguientes pasos:

15

- Suministrar una baldosa cerámica (2).
- Esmaltar sobre la baldosa cerámica (2) con un primer esmalte cerámico (3) que desarrolla efecto brillo opaco, mediante una estación de esmaltado digital (4), aplicando un gramaje de 60 g/m<sup>2</sup>.
- Depositar sobre el primer esmalte cerámico (3), un segundo esmalte cerámico (5) que desarrolla efecto brillo transparente, caracterizado por no contener alcalinotérreos ni Zn, mediante una estación de esmaltado digital (6), aplicando un gramaje de 60 g/m<sup>2</sup>.
- Imprimir dos tintas cromáticas que permiten desarrollar los colores rojo y amarillo limón mediante una estación de impresión de inyección de tinta (8). En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m<sup>2</sup>.
- Introducir la baldosa cerámica en un horno de cocción (9) y realizar una cocción en un ciclo de cocción del tipo porcelánico, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1250 °C.

25

A su vez se preparó una baldosa cerámica CT6 siguiendo el método tradicional de esmaltado según el estado de la técnica y que comprendió los siguientes pasos:

- a. Suministrar una baldosa cerámica (2).
- b. Esmaltar sobre la baldosa cerámica (2) con un primer esmalte cerámico (3) que desarrolla efecto brillo opaco, mediante una estación de esmaltado digital (4), aplicando un gramaje de 60 g/m<sup>2</sup>.
- c. Imprimir dos tintas cromáticas que permiten desarrollar los colores rojo y amarillo limón mediante una estación de impresión de inyección de tinta (8). En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m<sup>2</sup>.
- d. Introducir la baldosa cerámica en un horno de cocción (9) y realizar una cocción en un ciclo de cocción del tipo porcelánico, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1250 °C.

Una vez cocidas, las baldosas cerámicas CT5 y CT6 se evaluaron desde el punto de vista de rendimiento cromático de ambos colores. En la siguiente tabla se muestra la medida de los parámetros cromáticos L, a\* y b\* en ambas baldosas cerámicas para cada uno de los colores. Como se puede observar, la obtención de la baldosa cerámica CT5 según la presente invención, permite obtener el color rojo y amarillo limón mientras que en la baldosa cerámica CT6 no se obtienen los rendimientos cromáticos deseados.

**Tabla 3**

	CT5			CT6		
	L	a*	b*	L	a*	b*
Rojo	81,76	20,55	18,06	88,21	-1,06	7,71
Amarillo limón	83,33	-5,2	58,52	85,16	-3,44	24,52

**Ejemplo 4.** Obtención de una baldosa cerámica de porcelánico con efecto mate decorada con tinta de color rojo y tinta de color amarillo limón.

Se preparó una baldosa cerámica CT7 siguiendo el método según la presente invención y que comprendió los siguientes pasos:

- a. Suministrar una baldosa cerámica (2).
- b. Esmaltar sobre la baldosa cerámica (2) con un primer esmalte cerámico (3) que desarrolla efecto mate, mediante una estación de esmaltado a campana (4), aplicando un gramaje de 1000 g/m<sup>2</sup>.

- c. Depositar sobre el primer esmalte cerámico (3), un segundo esmalte cerámico (5) que desarrolla efecto mate, caracterizado por no contener alcalinotérreos ni Zn, mediante una estación de esmaltado digital (8), aplicando un gramaje de 40 g/m<sup>2</sup>.
- d. Imprimir dos tintas cromáticas que permiten desarrollar los colores rojo y amarillo limón mediante una estación de impresión de inyección de tinta (8). En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m<sup>2</sup>.
- e. Introducir la baldosa cerámica en un horno de cocción (9) y realizar una cocción en un ciclo de cocción del tipo porcelánico, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1200 °C.
- 10 A su vez se preparó una baldosa cerámica CT8 siguiendo el método tradicional de esmaltado según el estado de la técnica y que comprendió los siguientes pasos:
- a. Suministrar una baldosa cerámica (2).
- b. Esmaltar sobre la baldosa cerámica (2) con un primer esmalte cerámico (3) que desarrolla efecto mate, mediante una estación de esmaltado a campana (4), aplicando un gramaje de 1000 g/m<sup>2</sup>.
- c. Imprimir dos tintas cromáticas que permiten desarrollar los colores rojo y amarillo limón mediante una estación de impresión de inyección de tinta (8). En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m<sup>2</sup>.
- d. Introducir la baldosa cerámica en un horno de cocción (9) y realizar una cocción en un ciclo de cocción del tipo porcelánico, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1200 °C.

Una vez cocidas, las baldosas cerámicas CT7 y CT8 se evaluaron desde el punto de vista de rendimiento cromático de ambos colores. En la siguiente tabla se muestra la medida de los parámetros cromáticos L, a\* y b\* en ambas baldosas cerámicas para cada uno de los colores. Como se puede observar, la obtención de la baldosa cerámica CT7 según la presente invención, permite obtener el color rojo y amarillo limón mientras que en la baldosa cerámica CT8 no se obtienen los rendimientos cromáticos deseados.

**Tabla 4**

	CT7			CT8		
	L	a*	b*	L	a*	b*
Rojo	44,84	26,45	20,96	86,35	-0,64	7,82
Amarillo limón	82,92	-5,43	57,06	85,53	-6,36	36,83

**Ejemplo 5.** Obtención de una baldosa cerámica de porcelánico con efecto brillo transparente y un tercer esmalte de protección, decorada con tinta de color rojo y tinta de color amarillo limón.

Se preparó una baldosa cerámica CT9 siguiendo el método según la presente  
5 invención y que comprendió los siguientes pasos:

- a. Suministrar una baldosa cerámica (2).
- b. Esmaltar sobre la baldosa cerámica (2) con un primer esmalte cerámico (3) que desarrolla efecto brillo transparente, mediante una estación de esmaltado digital (4), aplicando un gramaje de 200 g/m<sup>2</sup>.
- 10 c. Depositar sobre el primer esmalte cerámico (3), un segundo esmalte cerámico (5) que desarrolla efecto brillo transparente, caracterizado por no contener alcalinotérreos ni Zn, mediante una estación de esmaltado digital (6), aplicando un gramaje de 60 g/m<sup>2</sup>.
- d. Imprimir dos tintas cromáticas que permiten desarrollar los colores rojo y amarillo  
15 limón mediante una estación de impresión de inyección de tinta (8). En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m<sup>2</sup>.
- e. Depositar un tercer esmalte (10) que desarrolla efecto brillo transparente, caracterizado por no contener alcalinotérreos ni Zn, mediante una estación de esmaltado digital (11), aplicando un gramaje de 30 g/m<sup>2</sup>.
- 20 f. Introducir la baldosa cerámica en un horno de cocción (9) y realizar una cocción en un ciclo de cocción del tipo porcelánico, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1200 °C.

A su vez se preparó una baldosa cerámica CT10 siguiendo el método tradicional de esmaltado según el estado de la técnica y que comprendió los siguientes pasos:

- 25 a. Suministrar una baldosa cerámica (2).
- b. Esmaltar sobre la baldosa cerámica (2) con un primer esmalte cerámico (3) que desarrolla efecto brillo transparente, mediante una estación de esmaltado digital (4), aplicando un gramaje de 200 g/m<sup>2</sup>.
- c. Imprimir dos tintas cromáticas que permiten desarrollar los colores rojo y amarillo  
30 limón mediante una estación de impresión de inyección de tinta (8). En todos los colores el gramaje de aplicación de cada tinta fue de 20 g/m<sup>2</sup>.
- d. Introducir la baldosa cerámica en un horno de cocción (9) y realizar una cocción en un ciclo de cocción del tipo porcelánico, habitualmente empleado en el sector de baldosas cerámicas, con una temperatura máxima de 1200 °C.

Una vez cocidas, las baldosas cerámicas CT9 y CT10 se evaluaron desde el punto de vista de rendimiento cromático de ambos colores. En la siguiente tabla se muestra la medida de los parámetros cromáticos L, a\* y b\* en ambas baldosas cerámicas para cada uno de los colores. Como se puede observar, la obtención de la baldosa cerámica CT9 según la presente invención, permite obtener el color rojo y amarillo limón mientras que en la baldosa cerámica CT10 no se obtienen los rendimientos cromáticos deseados.

**Tabla 5**

	CT9			CT10		
	L	a*	b*	L	a*	b*
Rojo	64,67	22,05	15,94	71,18	-1,34	14,10
Amarillo limón	74,95	-3,40	54,25	82,16	-3,44	24,52

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una baldosa cerámica esmaltada y decorada, con protección de los efectos cromáticos derivados de pigmentos cerámicos, (1) que  
5 comprende:
  - a. Suministrar una baldosa cerámica (2).
  - b. Esmaltar sobre la baldosa cerámica (2) con un primer esmalte cerámico (3) mediante una estación de esmaltado (4).
  - c. Depositar sobre el primer esmalte cerámico (3), un segundo esmalte  
10 cerámico (5) mediante una estación de esmaltado (6), donde el segundo esmalte cerámico (5) no contiene alcalinotérreos ni Zn.
  - d. Imprimir una decoración con al menos una tinta cromática (7) mediante una estación de impresión de inyección de tinta (8).
  - e. Introducir la baldosa cerámica en un horno de cocción (9) y realizar una  
15 cocción a una temperatura máxima comprendida entre 950°C y 1250°C, resultando una baldosa cerámica decorada y cocida.
2. Método según la reivindicación 1 donde, posteriormente al paso de imprimir la al menos una tinta cromática (7) mediante la estación de impresión de inyección de tinta (8) y, antes de introducirla en un horno de cocción (9), se realiza un esmaltado con  
20 un tercer esmalte cerámico (10) mediante una estación de esmaltado (11), donde el tercer esmalte cerámico (10) no contiene alcalinotérreos ni Zn.
3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la tinta cromática comprende al menos un pigmento cerámico de óxidos de hierro rojo.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la tinta cromática  
25 comprende al menos un pigmento cerámico que comprende titanio, cromo, níquel, antimonio o mezcla de ellos.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el esmalte cerámico (3), el esmalte cerámico (5) y el esmalte cerámico (10) se depositan sobre la baldosa cerámica con un gramaje comprendido entre 30 g/m<sup>2</sup> y 1000 g/m<sup>2</sup> mediante  
30 inyección de tinta, aerografía, rodillo, filera, serigrafía, campana o combinaciones de ellas.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los esmaltes cerámicos (3, 5 y 10) son esmaltes cerámicos digitales con un diámetro de partícula (D90) no superior a 1 micrómetro, y que se depositan sobre la baldosa cerámica con

un gramaje comprendido entre 30 g/m<sup>2</sup> y 1000 g/m<sup>2</sup> mediante un equipo de inyección de tinta.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde los esmaltes cerámicos digitales (3, 5 y 10) se aplican con la misma estación de esmaltado digital.
- 5 8. Baldosa cerámica esmaltada y decorada con efectos cromáticos según el método descrito en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
9. Baldosa cerámica esmaltada y decorada con efectos cromáticos según la reivindicación anterior, donde los efectos cromáticos lo son de colores rojo y/o amarillo limón.

10

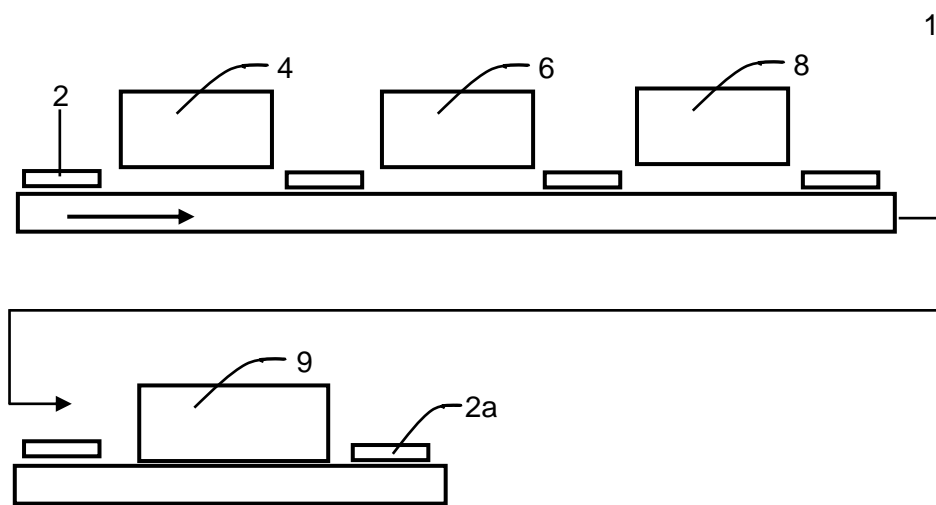


FIG. 1

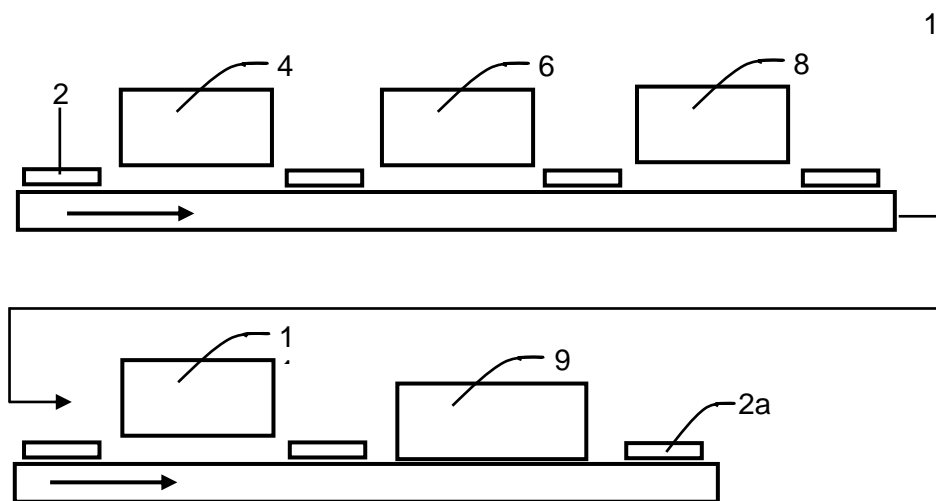


FIG. 2

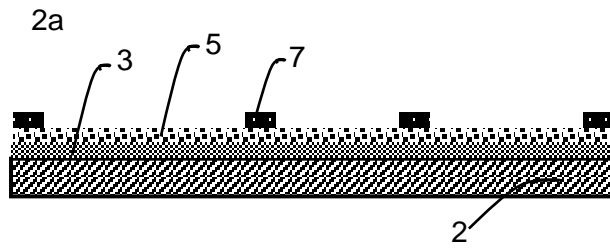


FIG.3

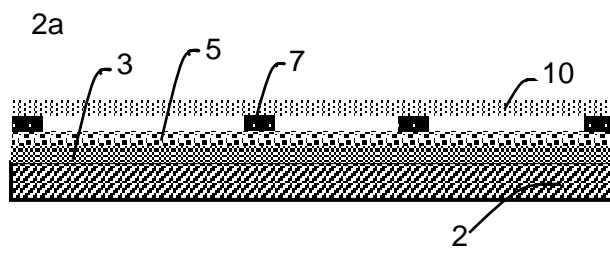


FIG. 4



- ②① N.º solicitud: 202130343  
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 19.04.2021  
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C04B41/89** (2006.01)  
**C03C8/00** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	WO 0151573 A1 (FERRO CORP) 19/07/2001, ejemplos.	1-9
Y	MOLINARI, C., et al., Ceramic pigments and dyes beyond the inkjet revolution: From technological requirements to constraints in colorant design, Ceramics International, 18/06/2020, Vol. 46, Nº 14, páginas 21839 - 21872, ISSN 0272-8842, <DOI: doi: 10.1016/j.ceramint.2020.05.302>; páginas 21844-21847	1-9
A	EP 0446689 A1 (MERCK PATENT GMBH) 18/09/1991, resumen.	1-9
A	US 2013020335 A1 (SCHMIDT HELMUT et al.) 24/01/2013, resumen.	1-9
A	CN 101092308 A (SCHOTT AG SCHOTT AG) 26/12/2007, resumen.	1-9

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  
21.02.2022

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
1/2

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

C03C, C04B

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP