



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0416531-4 B1



(22) Data de Depósito: 22/12/2004

(45) Data da Concessão: 11/08/2015
(RPI 2327)

(54) Título: PROCESSO PARA OBTER NA SUPERFÍCIE E/OU NO INTERIOR DE MATERIAL DE CERÂMICA ABRASADO UMA VARIAÇÃO NA COR RESULTANTE DE SOLUÇÕES CORANTES BASEADAS EM FERRO, MISTURA NÃO HOMOGÊNEA DE MISTURAS CERÂMICAS E MATERIAL CERÂMICO TOTALMENTE OU PARCIALMENTE DECORADO.

(51) Int.Cl.: C04B33/14; C04B41/50

(30) Prioridade Unionista: 23/12/2003 IT MI2003A002570

(73) Titular(es): Graziano Vignali

(72) Inventor(es): Fabrizio Guizzardi, Graziano Vignali, Michele Giorgi

"PROCESSO PARA OBTER NA SUPERFÍCIE E/OU NO INTERIOR DE MATERIAL DE CERÂMICA ABRASADO UMA VARIAÇÃO NA COR RESULTANTE DE SOLUÇÕES CORANTES BASEADAS EM FERRO, MISTURA NÃO-HOMOGÊNEA DE MISTURAS CERÂMICAS, E MATERIAL CERÂMICO TOTALMENTE OU PARCIALMENTE DECORADO".

Campo da invenção

[0001] A invenção refere-se a um novo processo para colorir materiais de cerâmica usando soluções aquosas de íons cromóforos.

Estado da técnica

[0002] Soluções aquosas ou hidroalcológicas baseadas em sais orgânicos e/ou complexos de íons cromóforos foram usadas durante algum tempo para decorar materiais de cerâmica parcialmente abrasados ou não-abrasados. Por causa de suas propriedades de difusão, as soluções corantes penetram no interior do material de cerâmica a partir da superfície à qual elas são aplicadas, para desenvolver coloração *in situ* durante o abrasamento do material. A difusão vertical e lateral das soluções corantes torna possível a obtenção de efeitos estéticos, os quais são muito apreciados pelo mercado, tal como decorações de tons esfumados, efeitos claro-escuro e efeitos de profundidade normalmente não-obtidos usando pigmentos de cerâmica sólida mais tradicionais. Pela penetração de alguns milímetros no material, essas soluções corantes também tornam possível a obtenção de artigos decorados, os quais podem ser

feitos mesmo após o abrasamento, pela remoção de sua camada superficial para formar produtos suavizados ou dobrados sem comprometer a aparência da decoração.

[0003] As primeiras soluções corantes a encontrar aplicação industrial no setor cerâmico foram soluções aquosas de sais inorgânicos de alguns metais de transição (conforme descrito em DE 20 12 304); subseqüentemente, os mesmos íons cromóforos foram também usados na forma de sais orgânicos e/ou complexos.

[0004] Pelo uso das soluções corantes disponíveis, uma satisfatória ampla faixa cromática pode ser obtida. É conhecido há algum tempo pelos especialistas na técnica que soluções aquosas de derivados orgânicos de cobalto, cromo e níquel podem ser usados para obter as colorações azul, verde ou bege, respectivamente, no produto acabado.

[0005] A busca por novas colorações, as quais ampliam a faixa cromática disponível pela aplicação de soluções aquosas é, contudo, constantemente executada. A primeira direção da pesquisa refere-se à possibilidade de usar metais cromóforos diferentes daqueles tradicionalmente usados para colorir materiais de cerâmica: por exemplo, a EP 704 411 descreve o uso de soluções aquosas de sais orgânicos de Ru para obter a coloração preta; Patente Alemã DE 195 19 168 descreve o uso de soluções de Pd aquosas para obter uma coloração cinza e, finalmente, a EP 1 105 358

descreve o uso de derivados de Au orgânicos para obter colorações de rosa a violeta.

[0006] Mais recentemente, a procura por novas colorações foi direcionada para o estudo do uso combinado de soluções corantes contendo íons cromóforos e aditivos sólidos a serem adicionados às misturas cerâmicas.

[0007] Pela adição de aditivos particulares às matérias-primas, novas e imprevisíveis colorações podem ser obtidas, nas quais o aditivo interage com os íons cromóforos para modificar o rendimento cromático. Então, por exemplo, o pedido de patente EP 888 260 descreve um processo para obter certas novas colorações baseadas na adição de TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 e ZrSiO_4 à mistura cerâmica, seguida pelo tratamento com soluções corantes aquosas de íons cromóforos.

[0008] Como um outro exemplo, WO 02/10092 descreve processos de coloração que requerem a adição de aditivos que baixam o ponto de fusão como óxido de zinco ou silicato de zinco à massa cerâmica para obter sombras rosa-laranja na superfície do material de cerâmica.

[0009] Apesar da pesquisa feita até aqui, nenhum processo de coloração é atualmente conhecido usando soluções corantes aquosas as quais capacitam o desenvolvimento de tonalidades de cor na faixa do vermelho-amarronzado ao laranja-rosado, em particular das

tonalidades vermelho-amarronzadas para serem obtidas na superfície e/ou no interior do material de cerâmica abrasado.

[00010] Para obter essas colorações, sabe-se que, pela tecnologia de ponta, deve-se usar pigmentos de cerâmica sólidos baseados em ferro, seja natural (Gres de Thivièrs) ou sintetizados (Gres de Thivièrs sintético). Os pigmentos sólidos são normalmente adicionados em toda a mistura cerâmica, de forma que a cor vermelho-amarronzado desenvolva-se pela espessura total do artigo; com essa técnica, somente decorações simples com efeitos estéticos limitados (do tipo sal e pimenta) podem ser obtidas. Alternativamente, os pigmentos sólidos podem ser aplicados superficialmente na cerâmica para piso por estampagem "silk-screen"; dessa forma, decorações semelhantes àsquelas obtidas usando-se soluções corantes aquosas de compostos solúveis podem ser obtidas, mas somente na superfície das telhas, sem, entretanto, obter os resultados estéticos elevados necessários pelo mercado e habilitados somente pelas soluções corantes aquosas (efeito enfumaçado, efeitos claro-escuro e penetração em profundidade). O Gres de Thivièrs natural contém cerca de 90% de óxido de silício na forma de quartzo e 10% de goetita (FeOOH). Vários métodos para preparar Gres de Thivièrs sintético são conhecidos na técnica anterior; do pedido de patente EP 933 404, sabe-se,

por exemplo, como preparar uma coloração mordente consistindo de Gres de Thivièrs sintético começando a partir dos compostos de ferro, uma matriz pulverulenta consistindo de um óxido e/ou um silicato (em particular silicato amorfo) e um ou mais substâncias auxiliares. De acordo com aquele processo, o composto de ferro é colocado em íntimo contato com uma matriz pulverulenta pelo menos 50% amorfa, com uma área superficial excedendo $40 \text{ m}^2/\text{g}$, possivelmente na presença de substâncias auxiliares do tipo óleo de silicone, por um tempo variável tipicamente entre 0,1 e 10 horas. Essas colorações mordentes podem ser usadas de uma forma semelhante a pigmentos tradicionais para completa coloração dos materiais cerâmicos. Alternativamente, elas podem ser usadas como componentes para o preparo de composições corantes para aplicações em superfície. Mesmo se aplicado à superfície do material cerâmico na forma de composições corantes, a presença de óxidos e/ou silicatos suspensos na composição previne a penetração da cor no interior da massa cerâmica. Não é, portanto, possível mesmo usando essas colorações mordentes como corantes aplicados à superfície do material, obter uma coloração vermelho-amarronzada no interior da massa cerâmica, a qual concede os resultados estéticos comparáveis àqueles obtidos com soluções corantes aquosas de íons cromóforos.

Problema técnico

[00011] O problema técnico, portanto, existe na descoberta de um novo processo para colorir materiais de cerâmica na superfície e/ou no interior, usando soluções corantes contendo íons cromóforos, as quais capacitam, após o abrasamento:

- a) a fixação de cores atualmente que não pode ainda ser obtidas com esse método de coloração,
- b) a aumentada facilidade de obtenção a cores atualmente disponíveis, mas exclusivamente através de processos com a desvantagem de necessitar de um forte restabelecimento da mistura cerâmica para evitar a fusibilidade excessiva efetuada por adjuvantes que redutores de fundição.

Breve descrição das figuras

[00012] Figura 1 é uma fotografia de um ladrilho de cerâmica preparado e tratado com o método de acordo com a presente invenção, em particular do Exemplo 3 [isto é, empregando 5% de Wide Pore Sílica - Meigao Gel como aditivo aos pós de louças de porcelana ARKIM mencionados no presente Pedido 3 2,5% de Fe aquoso (com citrato de amônio) como solução corante (1 gota; peso $0,047 \pm 0,005$ g, diâmetro médio da mancha de cor formada: 1,3 cm); o ladrilho foi suavizado após o desenvolvimento feito no limite da gota aplicada da solução corante e mostrando que os artigos de cerâmica que podem ser obtidos de acordo com

o método da presente invenção mostra micropartículas cromóforas de cerca de 1,60 μm , preferivelmente de 5 a 60 μm de diâmetro, analisadas com um microscópio ótico com aumento de até 200 vezes (preferencialmente, de até 400 vezes), operado com luz externa policromática fornecida através de uma fibra ótica equipada com um filtro de "luz do dia".

[00013] Figura 2 é uma fotografia de um ladrilho de cerâmica preparado numa armação metálica e tratado com o método de acordo com WO 02/10092, em particular de um ladrilho obtido empregando-se 12,5% de ZnO como aditivo ao pó de louças de porcelana ARKIM mencionados no presente Pedido e 4,4% de Cr aquoso (como acetato) como solução corante (1 gota; peso de $0,047 \pm 0,005$ g, diâmetro médio do ponto de cor formado: 1,3 cm); o ladrilho, devido à sua falta de lisura, sem ter sido alisado após o desenvolvimento, tomado na borda da gota aplicada da solução corante com um microscópio ótico com aumento de até 200 vezes (preferencialmente de até 400 vezes) operado com luz externa policromática fornecida através de uma fibra ótica equipada com um filtro de "luz do dia".

[00014] Figura 3 é uma representação gráfica dos valores de delta a^* e dos valores de delta L^* dos testes de coloração (alisados) reportados na tabela 6 da WO 02/10092, e dos exemplos 1-5, 12-47 reportados no presente Pedido de

Patente.

[00015] Figura 4 é uma representação gráfica dos valores de a^* e b^* dos testes de coloração (alisados) reportados na tabela 2 da WO 02/10092, e dos exemplos 1-5, 12-25 reportados no presente Pedido de Patente.

Descrição da Invenção

[00016] Os problemas técnicos acima e outros aparecerão aqui após serem solucionados por um novo processo de coloração, o qual capacita que seja obtida uma variação da cor resultante de soluções corantes baseadas em ferro na superfície e/ou no interior do material de cerâmica abrasado, caracterizado por:

(a) adicionar à mistura cerâmica de 1% a 15% em peso, em relação à mistura cerâmica seca, de sílica e/ou sílica gel precipitada com uma superfície ativa $S \geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ no momento da coloração, a referida superfície ativa S sendo definida pela fórmula

$S = A \cdot Gr$, onde:

Gr é a fração de tamanho de partícula - expressa em volume porcentual - compreendida entre 5 e 60 microns para sílica precipitada e entre 1 e 60 microns para sílica gel, e **A** é a área superficial da sílica expressa em m^2/g , medida pelo método B.E.T.;

(b) aplicar à superfície das soluções de mistura cerâmica contendo aditivo compreendendo ferro, em particular

soluções aquosas ou orgânicas compreendendo sais inorgânicos de Fe(II) e/ou Fe(III), ou derivados orgânicos de Fe(II) e/ou Fe(III);

(c) a variação na cor resultante sendo igual a $\Delta E > 6$.

[00017] No sistema CIELab, a quantidade ΔE expressa a diferença entre duas cores e é definida com base na diferença entre as coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^* da cor de interesse (amostra) comparada com as coordenadas cromáticas do padrão (padrão), pela fórmula

$$\Delta E = [\Delta L^*]^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

na qual $\Delta L^* = L^* \text{ (amostra)} - L^* \text{ (padrão)}$,

$\Delta a^* = a^* \text{ (amostra)} - a^* \text{ (padrão)}$ e

$\Delta b^* = b^* \text{ (amostra)} - b^* \text{ (padrão)}$

[00018] O processo da invenção capacita que seja obtida uma variação na cor resultante de soluções corantes baseadas em ferro igual a $\Delta E > 6$, assumindo como referência (padrão) a coloração desenvolvida pelas mesmas soluções da mesma mistura de cerâmica sem adição de sílica. Embora normalmente duas cores são visualmente percebidas como diferentes se $\Delta E > 1$, uma diferença $\Delta E > 6$, caracterizada por um delta positivo a^* (aumento no grau de vermelho) e por uma contribuição de um delta negativo L^* (aumento na intensidade da cor), é nesse caso necessário obter um tom vermelho-amarronzado de interesse comercial. A variação descrita acima no rendimento cromático é devida à

interação entre o íon cromóforo de ferro e a sílica, de acordo com a invenção, adicionado à mistura cerâmica. No material cerâmico obtido a partir de misturas da composição tradicional, as soluções corantes baseadas em ferro desenvolvem, após o abrasamento, uma coloração do bege ao marrom escuro no material não-alisado e vários tons do bege ao marrom claro no interior do corpo da cerâmica, dependendo da profundidade da suavização, da quantidade de ferro aplicado a qual, por sua vez, é uma função da quantidade de solução usada, e de sua concentração de ferro. A adição de sílica de acordo com o processo da presente invenção à mistura torna possível obter coloração de vermelho-amarronzado até o laranja-rosado, em particular do vermelho-amarronzado, tanto na superfície, no material cerâmico não-alisado, e no interior da massa cerâmica, e então no produto alisado. A presente invenção também diz respeito a mistura cerâmica contendo os aditivos de sílica gel ou precipitado de acordo com a presente invenção, assim como o artigo cerâmico final que pode ser obtido pelo processo aqui descrito.

[00019] No espaço colorimétrico $L^*a^*b^*$, L^* indica luminosidade e um valor o qual varia entre 0 e 100 (no qual 0 representa preto e 100 branco); a^* e b^* representam, respectivamente, o componente vermelho ($+a^*$) / verde ($-a^*$) e o componente amarelo ($+b^*$) / azul ($-b^*$). Em termos de

diferença em coordenadas cromáticas, o processo de acordo com a invenção permite que seja obtido um $AE > 6$, o qual é manifestado essencialmente por: ΔL^* negativo, isto é, a cor obtida nas misturas com sílica adicionada de acordo com a invenção é "mais escura" do que a cor de referência, e Δa^* positivo, isto é, a cor resultante das soluções de ferro nas misturas cerâmicas com sílica adicionada de acordo com a invenção tem um componente vermelho maior.

[00020] A sílica precipitada e a sílica gel usável para implementar a invenção são caracterizadas por uma superfície ativa $S > 100 \text{ m}^2/\text{g}$, definida pela fórmula:

$$S = A \cdot Gr,$$

onde **S** representa aquela porção da área superficial total (**A**) derivada da fração porcentual de sílica com "tamanho de partícula ativa" (**Gr**). Como é habitual nesse campo técnico, os valores porcentuais de **Gr** são expressos em porcentagem de volume (% v/v).

[00021] Exemplo: uma sílica gel com **A** = $250 \text{ m}^2/\text{g}$ e **Gr** de 50% terá **S** = $125 \text{ m}^2/\text{g}$. O tamanho de partícula ativa está entre 5 microns para a sílica precipitada e entre 1 e 60 microns (preferencialmente entre 2 e 60 microns) para sílica gel. A fração do tamanho de partícula ativa identifica a sílica, a qual no momento do tratamento da mistura contendo aditivo com as soluções corantes possui o tamanho de partícula adequado para interagir com as

referidas soluções, originando a variação na cor resultante. A variação na cor resultante é uniforme para sílicas com tamanho de partícula ativa **Gr** dentro da faixa indicada; sílica gel e sílica precipitada com tamanho de partícula excedendo 60 microns originam variações cromáticas irregulares (manchadas), com resultados estéticos insatisfatórios. Sílicas precipitadas com tamanho de partícula inferior a 5 microns e sílica gel com tamanho de partícula menor que 1 micron não originam variações cromáticas significativas.

[00022] O tamanho de partícula referido é aquele obtido por um analisador de tamanho de partícula com detector de difração a laser conforme estabelecido no padrão ISO 13320-1 (1999), equipado com amostrador úmido. As amostras de sílica são normalmente tratadas antes da análise (por exemplo, por agitação, tratamento com ultrassom ou adição de tensoativos) de forma a obter uma dispersão estável das partículas no solvente usado para a determinação (geralmente água). No caso de sílicas gel e sílicas precipitadas, esse tratamentos quebram as estruturas terciárias lábeis (agregados) e o tamanho de partícula medido corresponde àquele das partículas secundárias estáveis (aglomerados).

[00023] **A** representa a área superficial total da sílica expressa em m^2/g e medida usando o método B.E.T.

(porosímetro de nitrogênio). Para materiais porosos, a contribuição da superfície externa das partículas à área superficial é desprezível e a área superficial total coincide quase que completamente com a área superficial interna derivada da porosidade do material. Portanto, quanto maior a área superficial total, maior é a porosidade do material. Para satisfazer a condição de $S \geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$, as sílicas precipitadas e as sílicas gel usadas para implementar a invenção devem ser materiais porosos, isto é, elas devem ter uma área B.E.T. de $A \geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$, derivando da superfície interna dos poros e, ao mesmo tempo, elas devem ter tamanho de partícula reduzido, que significa dizer uma fração de tamanho de partícula Gr próxima a 100%, quanto mais próximo o valor da área superficial A excede $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Silicatos com uma área superficial baixa devido essencialmente à superfície externa das partículas têm valores de S menores do que $100 \text{ m}^2/\text{g}$ e não são adequados para serem usados no processo da invenção. Nesse respeito, eles não possuem porosidade suficiente e, dessa forma, superfície ativa S suficiente, qualquer que seja a sua fração de tamanho de partícula ativa Gr . Mesmo sílicas com área superficial $A \geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ derivadas essencialmente da área superficial externa das partículas não podem ser empregadas no processo da invenção. Elas poderiam ter, sob essa consideração, um tamanho de partícula extremamente fino e uma fração de tamanho de

partícula ativo **Gr** baixo ou zero, e poderia ter, portanto, uma superfície ativa **S** menor do que 100 m²/g.

[00024] O processo da invenção pode ser implementado pela adição da sílica precipitada e/ou da sílica gel a matérias-primas ou às barbotinas.

[00025] A primeira modalidade possível do processo envolve a mistura da sílica precipitada e/ou da sílica gel com as matérias-primas à montante do ciclo de produção inteiro. Nesse caso, conforme as sílicas sofrem o processo de moagem juntamente com as matérias-primas às quais elas são misturadas, o tamanho de partícula inicial das sílicas pode ser totalmente ou parcialmente maior do que 60 microns e a superfície ativa **S** pode, inicialmente, ser menor do que 100 m²/g. A moagem não influencia significativamente a área superficial das sílicas, embora influencie fortemente na sua distribuição do tamanho de partícula: durante a moagem, o tamanho de partícula é reduzido e a fração do tamanho de partícula ativo **Gr** é aumentada. Dessa forma, o valor da superfície ativa **S** torna-se ≥ 100 m²/g no momento do tratamento do material contendo aditivo com as soluções corantes.

[00026] Uma segunda modalidade do processo da invenção envolve a mistura da sílica precipitada e/ou da sílica gel com a barbotina que sai dos moinhos. Nesse caso, as sílicas não sofrem processos de moagem adicionais; por

essa razão, a superfície ativa **S** da sílica precipitada e/ou a sílica gel adicionada às barbotinas deve já ser ≥ 100 m²/g no momento que ela é adicionada ao misturador. Isso significa que o tamanho de partícula inicial das sílicas deve ser caracterizado por uma fração de tamanho de partícula **Gr** já dentro do intervalo ótimo.

[00027] Para implementar o processo da invenção, a sílica gel e/ou sílica precipitada são adicionadas à mistura cerâmica numa quantidade total entre 1% e 15% em peso, preferencialmente entre 2% e 10% em peso, mais preferencialmente entre 3% e 7% em peso de sílica seca em relação à mistura de cerâmica seca.

[00028] A adição de um aditivo à mistura de cerâmica deve influenciar o mínimo possível ou as características técnicas do produto final (ladrilho) ou as características técnicas da mistura por si só, em particular sua processabilidade (dada, por exemplo, pela viscosidade, densidade, etc); adição do precipitado e/ou sílica gel em porcentagens excedendo 15% em peso permite que o processo da invenção seja implementado igualmente, mas apresenta desvantagens as quais tornam a invenção impossível de ser aplicada em escala industrial. Por exemplo, a força de tensão final de ladrilhos não-abrasados diminui drasticamente, o que torna impossível decorar automaticamente material de cerâmica contendo aditivo, e ao

mesmo tempo o encolhimento durante o abrasamento aumenta, comprometendo o nivelamento dos ladrilhos. Preferencialmente, a quantidade total de sílica adicionada à mistura cerâmica está entre 2% e 10% em peso, ainda mais preferivelmente entre 3% e 7% em peso de sílica seca em consideração à mistura cerâmica seca. A adição de sílica, de acordo com a invenção, a uma mistura de composição tradicional pode necessitar de uma reformulação da própria mistura pela modificação adequada da composição em peso das matérias-primas, ou pela adição de aditivos conhecidos pelos indivíduos versados na técnica, tais como desfloculantes (isto é, tripolifosfatos, poliacrilatos, silicatos, etc.) (ou suas misturas) e ligantes (poliacrilatos), com o objetivo de manter as características técnicas do produto final (força de tensão final, encolhimento, nivelamento, resistência à descoloração) dentro de valores padronizados. Excesso de tripolifosfato pode reduzir o resultado, e, portanto misturas de silicato de sódio/poliacrilatos de sódio, ou outros desfloculantes, são preferidos.

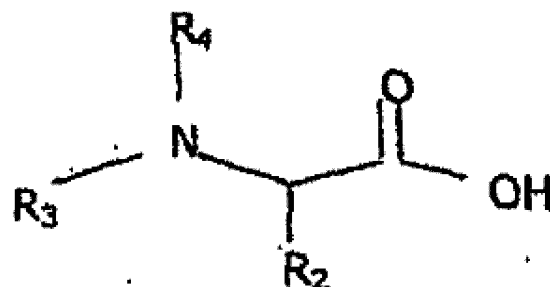
[00029] No caso do artigo de cerâmica ser produzido a partir de uma pluralidade de diferentes misturas de cerâmica sujeitas a nenhuma homogeneização ou somente a uma homogeneização parcial entre si (de acordo com a chamada técnica "malmiscelati", consistindo no carregamento do molde de diferentes misturas de cerâmica, as quais não são

ou são somente incompletamente misturadas entre si, de forma a reter os elementos de volume apresentando a mesma ou substancialmente a mesma composição que as misturas constituintes), pelo menos uma das misturas individuais empregadas deve compreender a sílica gel e/ou a sílica precipitada de acordo com a invenção numa quantidade entre 1% e 15% em peso, preferencialmente entre 2% e 10% em peso, mais preferencialmente entre 3% e 7% em peso. É imediatamente aparente, nesse caso, que a cor desejada será desenvolvida, em interação com a forma de aplicação externa da solução de coloração baseada em ferro, apenas nas camadas superficiais do artigo de cerâmica exposto por elementos de volume homogêneo que existem dentro do corpo de cerâmica inteiro e compreendendo a sílica gel e/ou a sílica precipitada de acordo com a invenção, pelo menos nas quantidades necessárias.

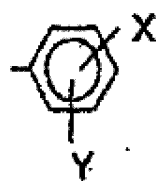
[00030] Para efetuar o processo de coloração da invenção, os materiais de cerâmica aos quais a sílica gel e/ou a sílica precipitada foi adicionada são tratados com soluções compreendendo ferro, em particular com soluções aquosas ou orgânicas de sais inorgânicos de Fe(II) e/ou Fe(III), ou derivados orgânicos de Fe(II) e/ou Fe(III). Soluções corantes aquosas contendo de 0,1% a 20% em peso de ferro (expresso como Fe elementar) são particularmente preferidas para a implementação dos processos da invenção.

Os sais inorgânicos (compreendendo os sais de complexos inorgânicos) de Fe(II) usáveis para a implementação da invenção são sais inorgânicos solúveis em água ou os quais podem se tornar solúveis em água pela reação com ácidos minerais. Particularmente preferidos são soluções corantes aquosas contendo sulfato de ferro (II) e amônio, sulfato de ferro (II), cloreto de ferro (II), perclorato de ferro (II), hexacianoferrato (II) de potássio, hexacianoferrato (II) de amônio. Dentre os sais inorgânicos de Fe (III) compreendendo complexos de sais de Fe (III) inorgânicos) usáveis para implementar a invenção, os quais são igualmente solúveis em água ou podem se tornar solúveis, existe o hexacianoferrato (III) de potássio.

[00031] Os derivados orgânicos de Fe (II) e/ou Fe(III) são preferivelmente sais e/ou complexos de Fe (II) e/ou Fe(III) com compostos orgânicos escolhidos do grupo: acetilacetona; ácido ascórbico; ácidos carboxílicos de fórmula geral **R_x**-COOH e/ou um sal de sódio, potássio ou amônio seu, no qual **R_i** representa hidrogênio, um anel benzeno ou um grupo alquil ou alquenil C1-C9 possivelmente substituído com de 1 a 6 grupos -COOH, -OH, NH₂ e/ou -SH; aminoácidos de fórmula geral



e/ou um sal de sódio, potássio ou amônio seu, onde $R_2 = -H$,



$-CH_3$, , no qual $X = -H, -CH_3$ e $Y = -H, -OH$

onde R_3 e R_4 podem ser iguais ou diferentes entre si e representam hidrogênio, um grupo alquil C1-C4 possivelmente substituído com grupos $-OH$, $-(CH_2)_n-COOH$, onde $n = 1-3$, $-(CH_2)_m-NH_{(2-k)}-(CHR_5-COOH)_k$, no qual $m = 1-6$ e $k = 1$ ou 2 , e onde



$R_5 = -H, -CH_3$, , onde $X = -H, -CH_3$ e $Y = -H, -OH$.

[00032] Os referidos sais e/ou complexos orgânicos estão disponíveis comercialmente ou podem ser facilmente preparados pelo indivíduo versado na técnica pela reação de um sal de ferro inorgânico e do ácido ou carboxilato correspondente; sua solubilidade em água pode ser aumentada pela salinização parcial das funções ácidas com amônia, KOH ou NaOH ou com as funções amino com ácidos.

As soluções aquosas de derivados orgânicos de Fe(II) e/ou Fe(III) obtidos dessa forma podem ser usados como tal, como soluções corantes.

[00033] Exemplos não-limitantes de soluções corantes usáveis para implementar a invenção são soluções aquosas de sais e/ou complexos orgânicos de Fe(II) e/ou Fe (III) com ácido fórmico, acético, propiônico, butírico, láctico, glicólico, oxálico, tartárico, cítrico, maléico, fumárico, citracônico, glucônico, aminoadípico, aminobutírico, aminocaprônico, aminocaprílico, 2-amino-4-hidroxibutírico, aminoisobutírico, levulínico, tioglicólico, ácidos salicílicos, glicina, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), ácido 1,3-propilenodiaminotetracético, ácido etilenodiamino-N,N'-bis(2-hidróxi-4-metilfenilacético) (EDDHMA), ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA), ácido hidroxietilenodiaminotriacético 9HEDTA), ácido

[00034] nitrilotriacético.

[00035] Numa modalidade particularmente preferida do processo de acordo com a invenção, uma solução aquosa de citrato de ferro e amônio contendo de 0% a 20% em peso de ferro (expresso como ferro elementar) é usado para colorir o material cerâmico contendo aditivo. Ainda de modo mais preferido, uma solução aquosa de citrato de ferro e amônio

contendo de 1 a 20% em peso de ferro (expresso como Fe elementar) é usada.

[00036] As soluções corantes aquosas usáveis para efetuar o processo de acordo com a invenção podem também compreender, para modificar características físicas como densidade, força de umidificação, pH, adsorbância por suportes, viscosidade e outras, um ou mais modificadores apropriados das características acima mencionadas, como ácidos ou bases, tensoativos, etc. e também, de modo importante, um ou mais solventes miscíveis em água como: álcoois solúveis em água, propilenoglicóis, etilenoglicóis, éteres glicólicos, etc.

[00037] A característica da invenção, isto é, um aumento no delta a^* e uma redução no delta L^* , mantendo em mente que vermelho é uma das cores fundamentais, é também extremamente útil para obter variações cromáticas interessantes das cores disponíveis atualmente. Conseqüentemente, as soluções corantes contendo ferro, em particular as soluções aquosas ou orgânicas compreendendo ferro na forma de sais inorgânicos de Fe(II) e/ou Fe(III), ou derivados orgânicos de Fe(II) e/ou Fe(III) usáveis para implementar a invenção podem também compreender outros íons de metais cromóforos, na forma de sais inorgânicos e/ou derivados orgânicos de metais cromóforos, escolhidos dos metais do grupo principal, assim como dos metais de

transição e de lantanídeos/actinídeos, preferencialmente escolhidos do grupo: Co, Ni, Cr, Ru, Au, Mn, Ti, Zn, Zr, Sb, V, W, Pd ou suas misturas. As referidas soluções corantes contêm 0,1 - 18,2%, preferivelmente 0,3 - 18,2% em peso de ferro (expresso como Fe elementar), com uma concentração de cátion máxima de 20%, preferencialmente 19,5%, e uma proporção Fe/Me entre 15/1 e 1/5, preferencialmente entre 13,9/1 e 1/5.

[00038] O processo de coloração dos materiais cerâmicos de acordo com a invenção envolve os seguintes passos operacionais:

- (a) adicionar sílica gel e/ou sílica precipitada de acordo com a invenção à mistura cerâmica a ser moldada numa quantidade entre 1% e 15% em peso, preferencialmente entre 2% e 10% em peso, mais preferencialmente entre 3% e 7% em peso de sílica seca em relação à mistura cerâmica seca;
- (b) modelagem da mistura cerâmica;
- (c) secagem do material cerâmico modelado;
- (d) tratamento do material cerâmico derivado do passo precedente com pelo menos 2 g/m², preferivelmente pelo menos 10 g/m², de solução corante;
- (e) secagem do material cerâmico derivado do passo precedente;
- (f) abrasamento do material cerâmico.

O processo da invenção é particularmente adequado para

a coloração do material cerâmico destinado para alisamento, preferivelmente louça de porcelana.

[00039] Passo (a) é alcançado pela adição de sílica ou às matérias-primas de cerâmica antes da moagem ou às barbotinas resultantes da moagem, onde após a barbotina obtida dessa forma é atomizada na forma de pó para permitir a sua subsequente modelagem.

[00040] Passo (b) é feito no atomizato obtido de acordo com o passo (a) usando técnicas de prensamento para materiais cerâmicos atualmente em uso (carregamento único, duplo ou múltiplo). Ou, no caso de material extrusado, passo (b) é feito através da extrusão de uma pasta úmida.

[00041] Passo (c) é normalmente feito a temperaturas de cerca de 100 ° - 120 °C e age para reduzir o conteúdo de água do material de cerâmica abaixo do nível crítico imposto pelos rápidos ciclos de abrasamento característicos de plantas cerâmicas modernas. Esse nível crítico varia de acordo com o material cerâmico e com o ciclo de abrasamento relativo; a título de exemplo, o conteúdo de água residual de um ladrilho de louça de porcelana após a secagem é geralmente inferior a 0,5%.

[00042] Um ou mais passos intermediários (c') de pré-tratamento do material cerâmico seco pode ser opcionalmente feito entre o passo (c) e o passo (d), usando água ou soluções aquosas de ácidos mono- ou

polycarboxílicos ou os seus sais. Preferencialmente, os ácidos mono- ou polycarboxílicos contém de 1 a 10 átomos de carbono, com possivelmente de 1 a 5 substituintes hidroxila, amino ou tio na cadeia alifática, possivelmente parcialmente ou completamente salinizada com amônio, aminas e/ou metais alcalinos e/ou metais alcalino-terrosos. Até 300 g/m² de solução de pré-tratamento são normalmente aplicados. Preferencialmente, o pré-tratamento é alcançado por aplicações de disco ou borrifo.

[00043] Tratamento do material cerâmico conforme descrito no passo (d) ocorre por técnicas de aplicação conhecidas pelos indivíduos versados na técnica: pintar, borrifar, borrifar em disco, alisar ou rodar a estampagem em "silk-screen", estampar com cilindros de silicone, imprimir digitalmente com um sistema tinteiro de "gotejar-na-demanda", ou deflexão magnética para formar desenhos e decorações as quais cobrem completamente ou parcialmente a superfície de cerâmica tratada.

[00044] De acordo com a técnica de aplicação usada, as soluções corantes devem ser de diferentes viscosidades no tempo de uso; por essa razão, as soluções corantes são normalmente espessadas numa pasta com espessantes adequados, geralmente gomas naturais ou amidos, ou espessantes inorgânicos bem conhecidos. Por exemplo, entre os espessantes inorgânicos padrão, também a mistura

cerâmica de fato empregada, suspendida em quantidades apropriadas para modificar a viscosidade da solução corante no grau desejado, pode ser empregada. Tratamento com soluções corantes no passo (d) pode ser alcançado através de uma ou mais aplicações sucessivas; entre duas aplicações sucessivas, o material a ser decorado poderia ser deixado secar por um período de tempo variado.

[00045] Soluções corantes adequadas para impressão digital podem ser baseadas totalmente ou parcialmente em água, uma vez que as soluções corantes aquosas já descritas acima, as quais compreendem solventes miscíveis em água, ou elas podem ser totalmente orgânico-baseadas, dependendo das características da cabeça do jato de tinta: se a cabeça não pode usar líquido condutivo, as soluções corantes baseadas em ferro, empregadas pela presente invenção têm que ser formuladas usando derivados de ferro conhecidos adequados para o uso de líquidos não-aquosos como, por exemplo, octanoato de ferro em solventes de hidrocarbonetos aromáticos, conforme descrito, por exemplo, na WO 01/51573, incorporada aqui por referência, ou outros derivados de ferro orgânicos em solventes orgânicos adequados. Como as soluções corantes aquosas, também as soluções corantes orgânicas, devem conter 0,1 a 20%, preferencialmente 0,3 a 20%, mais preferencialmente 1%

a 20%, mais preferencialmente 1% a 10% em peso de ferro (expresso como o Fe elementar).

[00046] Opcionalmente, o material de cerâmica decorado pode ser tratado posteriormente através de um ou mais passos intermediários (d') entre o passo (d) e o passo (e), como água ou soluções aquosas de ácidos mono- ou policarboxílicos, ou com os seus sais. Preferencialmente, os referidos ácidos mono- ou policarboxílicos contêm de 1 a 10 átomos de carbono, com possivelmente de 1 a 5 substituintes hidroxila, amino ou tio na cadeia alifática, possivelmente parcialmente ou completamente salinizado com amônio, aminas e/ou metais alcalinos e/ou metais alcalino-terrosos, geralmente até uma quantidade máxima de solução pós-tratamento de 300 g/m². As soluções pós-tratamento podem também adicionalmente ou exclusivamente conter sais inorgânicos como o cloreto ou fluoreto de sódio, potássio ou amônio. Preferencialmente, o pós-tratamento é conseguido por aplicações em disco ou borrifo ou por aplicações de tela usando telas adequadas para depositar a quantidade desejada.

[00047] O objeto do passo de secagem (e) é para nivelar a absorção da solução corante e pode ser alcançado a temperaturas entre a temperatura ambiente, com períodos de estabilização prolongados (cerca de 8 horas) ou a

temperaturas de cerca de 60 - 70 °C, para períodos de estabilização mais curtos (cerca de 60 minutos).

[00048] O ciclo de abrasamento no passo (f) depende no tipo de material tratado; no caso de louça de porcelana, um ciclo de abrasamento padrão tem uma duração de 45 - 65 minutos (de frio a frio) e uma temperatura de abrasamento máxima de 1.200 - 1.220 °C.

[00049] O processo da invenção capacita a obtenção da variação do rendimento cromático das soluções corantes, na superfície e/ou o interior do material de cerâmica corante, para a profundidade necessária para permitir qualquer execução de trabalho subsequente.

[00050] Baseando-se na técnica de aplicação usada, a profundidade pode ser regulada pelo ajuste da viscosidade da solução, da quantidade de ferro aplicada a qual, por sua vez, é relacionada com a quantidade depositada e da concentração de ferro, e no número de pré- e pós-tratamentos sofridos. A profundidade de penetração pode alcançar até mesmo 4 mm. Os materiais e cerâmica decorados podem, portanto, ser submetidos, após o abrasamento, à subsequente execução de trabalho através de acetinamento, alisamento, polimento ou dobramento, de acordo com o efeito estético desejado, pela remoção do material da superfície para uma profundidade geralmente excedendo 50 μm . Em qualquer evento, a profundidade de

penetração é tal que mesmo até 3 mm de material pode ser removido por execução de trabalho com máquinas, isso sendo importante particularmente em ladrilhos de grande dimensão (até um metro quadrado), devendo uma possível curvatura ocorrer durante o abrasamento resultante em desvios consideráveis no dobramento em pontos distantes do centro da curva, necessitando então de execução de trabalho com máquinas até uma profundidade grande para restituir o nivelamento.

[00051] Como é aparente a partir do acima, no topo da nova cor vermelho-amarronzado unicamente fornecida pela presente invenção, é uma vantagem marcante da presente invenção que ela alcance esse objetivo através do uso dos tipos específicos de sílicas aqui descritos como aditivos à massa cerâmica, os quais são aditivos que influenciam o menos possível qualquer uma das características técnicas do produto acabado (ladrilho) ou as características da própria mistura, em particular sua processabilidade) dada, por exemplo, pela viscosidade, densidade, etc.).

[00052] Em contraste a isso, a adição de aditivos convencionais como ZnO e silicato de zinco à massa de cerâmica exerceram uma ação de fusão pronunciada na mistura (levando dessa forma à formação de fases de vidro estendidas, por um lado, para o desenvolvimento da cor, mas efetuando, de outra forma, a materiais fundidos, soltando

mesmo até 3 mm de material pode ser removido por execução de trabalho com máquinas, isso sendo importante particularmente em ladrilhos de grande dimensão (até um metro quadrado), devendo uma possível curvatura ocorrer durante o abrasamento resultante em desvios consideráveis no dobramento em pontos distantes do centro da curva, necessitando então de execução de trabalho com máquinas até uma profundidade grande para restituir o nivelamento.

[00053] Como é aparente a partir do acima, no topo da nova cor vermelho-amarronzado unicamente fornecida pela presente invenção, é uma vantagem marcante da presente invenção que ela alcance esse objetivo através do uso dos tipos específicos de sílicas aqui descritos como aditivos à massa cerâmica, os quais são aditivos que influenciam o menos possível qualquer uma das características técnicas do produto acabado (ladrilho) ou as características da própria mistura, em particular sua processabilidade) dada, por exemplo, pela viscosidade, densidade, etc.).

[00054] Em contraste a isso, a adição de aditivos convencionais como ZnO e silicato de zinco à massa de cerâmica exerceram uma ação de fusão pronunciada na mistura (levando dessa forma à formação de fases de vidro estendidas, por um lado, para o desenvolvimento da cor, mas efetuando, de outra forma, a materiais fundidos, soltando parcialmente sua forma no abrasamento).

[00055] Tal ação de fusão deu problemas, no caso de, por exemplo, ladrilhos, uma vez que sem qualquer contra-medidas adotadas, ela reduziu consideravelmente a característica dos ladrilhos de serem planos, resultando do abrasamento de ZnO ou silicato de Zn - corpos verdes absorventes, em particular quanto maiores fossem as dimensões dos corpos verdes. Enquanto a ação de fusão poderia ser balanceada, em alguma extensão, através da adição de materiais refratários, é evidente que quanto mais adições fossem feitas, mais ficou difícil de restaurar completamente a performance original da massa de cerâmica. Na prática, a adição de materiais refratários não somente acarretou em gastos adicionais e adaptações específicas, mas ela foi também particularmente laboriosa e poderia ser quase nunca feita de forma adiantada, uma vez que a extensão do balanço necessário dependia das dimensões dos artigos de cerâmica a ser finalmente obtido.

[00056] É, portanto, um mérito da presente invenção superar a necessidade anterior de confiar na formação de fases de vidro dentro do material cerâmico para desenvolver as cores desejadas. É um outro mérito da presente invenção ter obtido uma faixa de cor substancialmente contígua àquela que pode ser obtida com o método da WO 02/10092, compreendendo de forma importante novas cores, como as do vermelho-amarronzado. No topo

daquilo, é uma característica vantajosa da presente invenção ter alterado a pegada cromática de ferro para o escuro, coloração vermelha pronunciada, particularmente adaptada para a mistura com cromóforos adicionais.

[00057] A diversidade no mecanismo de formação de cor entre o método da WO 02/10092 e a presente invenção fica evidente já das respectivas mudanças nos valores de delta L* obtidos, os quais são dramaticamente opostos: enquanto com a presente invenção valores de delta a* positivos e valores de delta L* negativos são obtidos, o método da WO 02/10092 fornece (sempre com valores de delta a* positivos) valores de delta L* positivos. É também notável que a presente invenção dá, geralmente falando, valores de L* menores do que WO 02/10092, o que significa que as cores das invenções são mais escuras do que as comparativamente mais claras e límpidas da técnica anterior.

[00058] Além disso, sempre considerando a respeito da diferença no mecanismo de formação de cor, micropartículas discretas da forma de cor desejada dentro da massa cerâmica, a qual pode ser separada sob condições definidas da observação ótica, nenhuma formação de partículas coloridas distintas é observada de acordo com a WO 02/10092, onde a coloração surge, ao invés, da formação

de fases de vidro colorido ampliadas, efetuada pelo aumento da fusibilidade exercida pelo ZnO e/ou silicato de Zn.

[00059] Modalidades preferidas, porém não-exclusivas da presente invenção são exibidas nos seguintes exemplos.

EXEMPLOS

[00060] Todos os exemplos seguintes foram implementados pela adição de sílicas a um pó de louça de porcelana atomizado fornecido pela ARKIM S.p.A., do grupo Cooperativa Cerâmica d'Imola S.p.A., cuja composição em peso de óxidos antes da adição de aditivo é a seguinte:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO
68 - 69%	18 - 19%	0,4 - 0,5%	0,35 - 0,45%	0,35 - 0,45%
Na_2O	K_2O	MgO	ZrO_2	Perda por abrasamento
4,0 - 4,5%	1,4 - 1,5%	0,05 - 0,1%	4,5 - 5,0%	2,0 - 2,5%

[00061] O pó foi preparado atomizando uma barbotina fluidificada com uma mistura de silicato de sódio e poliacrilato de sódio.

[00062] As amostras e barbotinas foram abrasadas num forno industrial com um ciclo de abrasamento de louça de porcelana de 60 minutos (de frio a frio) numa temperatura máxima de 1.200 °C. Algumas amostras e barbotinas foram alisadas usando rodas de diamante até uma profundidade de

cerca de 0,6 mm. As medidas de cor foram feitas de acordo com o sistema $L^*a^*b^*$, usando um colorímetro da Dr. Lange, modelo Spectrapen (LZM224 - Padrão No. 1009). O tamanho de partícula das sílicas foi medido pela dispersão de 0,1 g de sílica em água destilada contendo 0,05% de tensoativo (hexametafosfato de sódio ou pirofosfato de sódio). As amostras foram analisadas com um analisador de tamanho de partículas Malvern 2000 após ter sido submetido ao tratamento com ultra-som no máximo de força durante tempos variando de 1 a 30 minutos, dependendo do estado de agregação inicial da amostra. Medidas da área superficial, pelo método B.E.T., foram obtidas usando um porosímetro de nitrogênio Micromeritics ASAP2010 usado nas sílicas como tal. Todos os valores de ΔE que se seguem referem-se à diferença na cor resultante entre soluções corantes aplicadas à mistura contendo aditivo e àquelas aplicadas à mistura livre de aditivo.

EXEMPLOS 1-5

[00063] 100 g de mistura de cerâmica atomizada foram dispersas em água (proporção água:mistura - 1:2). 5% em peso, em relação à mistura de cerâmica seca, de cada sílica, foi adicionada sob agitação à barbotina obtida. A mistura de cerâmica com aditivo foi seca num forno a 100 °C até que seu peso ficasse constante, foi então desagregada (nenhum resíduo com peneira de mesh 1 mm),

reidratada até um conteúdo de água de 5% e prensada em amostras de teste de dimensões 110 x 55 mm. O material de cerâmica formado foi seco num forno a 100 °C até que um conteúdo de água residual inferior a 0,5% fosse obtido.

Características das sílicas usadas:

Exemplo No.	Nome comercial	Tipo de sílica	Gr (%)	A (m ² /g)	S (m ² /g)
1	Ultrasil VN3 Degussa	Ppt.	83,36	168,1	140,1
2	Sipernat 700 Degussa	Ppt.	79,61	889,6	542,1
3	Wide pore Sílica Meigao Chemical	Gel	91,86	283,7	260,6
4	Daisogel SP60-3P - Daiso Corp.	Gel	100,00	434	434,0
5	Daisogel SP200- 15P -	Gel	89,94	189	170,0

	Daiso Corp.				
--	----------------	--	--	--	--

[00064] Os Exemplos foram implementados pela aplicação de 1 gota (peso: $0,047 \pm 0,005$ g, diâmetro médio do ponto de cor formado: 1,3 cm) de solução corante de citrato de ferro e amônio aquosa contendo 1% de Fe em peso naquelas amostras de teste que se pretende que permaneçam no estado bruto, e contendo 3,5% de Fe em peso naquelas amostras de teste que se pretende que sejam alisadas. As soluções corantes foram obtidas pela dissolução de citrato de íon amônio contendo 28% de Fe em peso numa solução de citrato de triamônio 10%, em peso, aquoso.

Exempl o No.	Bruto				Alisado			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
1	65,3 4	11,06	18,61	10,47	71,98	7,25	10,45	10,64
2	61,9 0	13,45	15,29	14,56	67,81	10,53	11,17	15,96
3	61,0 4	16,15	18,86	17,25	66,11	10,30	12,32	17,45
4	58,3 5	16,76	24,61	20,86	64,37	8,67	16,56	19,45
5	59,5 5	18,06	16,04	19,28	63,96	12,60	12,90	20,52
Padrão	73,4	4,75	16,74		81,10	1,90	9,30	

livre de aditiv o	8							
----------------------------	---	--	--	--	--	--	--	--

EXEMPLOS 6-11: COMPARATIVO

[00065] Amostras de teste de mistura para louça de porcelana foram preparadas conforme descrito nos Exemplos 1-5, adicionando às misturas de cerâmica atomizadas sílicas com as seguintes características:

Exemplo No.	Nome comercial	Tipo de sílica	Gr (%)	A (m ² /g)	S (m ² /g)
6	Sident 9 - Degussa	Precipitado	74,64	45,2	33,7
7	Sipernat 320DS - Degussa	Precipitado	54,22	142,1	77,0
8	Shree K - Shree Chem. Ind.	Precipitado	87,08	96,0	83,6
9	Ludox TM50 - Grace Davison	Colóide	0	140	0
10	Quartz -	Quartz	92,11	1,5	1,4

	Sibelco				
11	Davisil 634 - Grace	Gel	6,77	462,4	31,3

[00066] Os Exemplos foram implementados pela aplicação de 1 gota (peso: $0,047 \pm 0,005$ g, diâmetro médio do ponto de cor formado: 1,3 cm) de solução de corante de citrato de ferro e amônio aquosa como nos Exemplos 1-5.

Exemplo No.	Bruto				Alisado			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
6	75,26	4,03	17,35	2,01	82,47	0,84	7,25	2,68
7	71,92	6,86	21,63	5,55	80,40	1,64	9,05	0,79
8	72,45	6,44	20,64	4,37	79,94	1,88	9,25	1,16
9	73,90	4,66	15,86	0,98	78,42	2,07	9,72	2,72
10	75,06	3,49	15,85	2,21	80,50	1,61	9,14	0,69
11	/	/	/	(*)	/	/	/	(*)
Padrão livre de aditivo	73,48	4,75	16,74		81,10	1,90	9,30	

(*) Superfície pontilhada cuja medida dos valores de $L \cdot a \cdot b$ não é indicativo, os pontos sendo efetuados por dimensões excessivas de partículas de sílica empregadas.

EXEMPLOS 12-14

[00067] Barbotinas de 33 x 33 cm foram preparadas e coloridas de acordo com o seguinte processo:

(a) 5% em peso de sílica gel Wide Pore Sílica da Meigao Chemicals (Gr = 91,86%; A = 283,7 m²/g, S = 260,6 m²/g) foi adicionado à barbotina de mistura de louça de porcelana e a mistura contendo aditivo foi atomizada para obter um pó;

(b) a mistura em pó com aditivo de sílica foi formada em barbotinas de 33 x 33 cm em tamanho;

(c) as barbotinas foram secas num secador numa temperatura máxima de 120 °C com um ciclo de secagem de cerca de 60 minutos;

(d) soluções corantes aquosas em várias concentrações de Fe na forma de citrato de ferro e amônio, espessados até a correta viscosidade pela adição de amido modificado para uso com telas de arame 36 ou 90 foram aplicadas ao material de cerâmica formado, usando impressão em "silk-screen";

(d') o material de cerâmica foi posteriormente tratado com uma solução aquosa de 8% de 2-hidróxi-1,2,3-triidroxicarbonilpropano de sódio a 220 g/m².

(e) o material de cerâmica decorado foi seco à temperatura ambiente durante cerca de 6 horas;

(f) as barbotinas foram abrasadas num forno industrial com um ciclo de abrasamento de 60 minutos (de frio a frio) e uma temperatura máxima de 1.200 °C.

[00068] Após o abrasamento, as barbotinas foram alisadas até uma profundidade de cerca de 0,6 mm.

Exemplo no.	% de Fe	No. de arames	Mistura contendo aditivo			Padrão			
			L	a*	b*	L	a*	b*	
12	10	36	56, 82	16, 08	15, 17	76,21	1, 92	11,47	24, 29
13	14	90	53,36	16, 51	14, 53	76,79	1,46	9, 97	28,22
14	20	90	46, 08	16, 35	15, 63	76,14	1,29	10, 06	34, 08

* as telas de arame 38 e 90 depositam 64,8 e 29,6 cc/m² respectivamente.

EXEMPLOS 15-25 Vários derivados de Ferro II e Ferro III.

[00069] A mistura com sílica adicionada conforme descrito nos Exemplos 1-5 foi formada em tiras de dimensões de 33 x 33 cm nas quais foram aplicadas 2 gotas (peso médio total: 0,094 ± 0,005 g, diâmetro médio de ponto de cor formado: 1,8 cm) de cada solução corante. Soluções corantes contendo 1,0% de ferro em peso (expresso como Fe elementar) foram aplicadas a barbotinas que se pretende que permaneçam brutas, enquanto soluções contendo 2,5% de ferro foram aplicadas às barbotinas que se pretende que fossem alisadas. Subsequentemente as barbotinas foram abrasadas num forno industrial e alisadas. Características das sílicas adicionadas à mistura:

Nome comercial: Wide Pore Sílica – Meigao Chemicals; Gr=91,86%;

A= 283,7 m²/g; S= 260,6 m²/g (como no exemplo 3 anterior).

Soluções corantes usadas:

Exemplo No.

- 15 Hexacianoferrato (II) de potássio
- 15bis Hexacianoferrato (III) de potássio
- 16 Sulfato de ferro (II) e amônio
- 17 Cloreto de ferro (II)
- 18 Sulfato de ferro (II)
- 19 Citrato de ferro (III)
- 20 Oxalato de ferro (III) e amônio
- 21 Pentetato de ferro (III) dissódico
("Aldrich 27459-5G: diidrato do sal de ferro (III) dissódico do ácido dietilenotriaminopentacético 98%*).
- 22 Ascorbato de ferro (II)
- 23 Complexo do ácido etilenodiaminotetracético com ferro e amônio
- 24 Gluconato de ferro (II): a solução corante aquosa fôï obtida pela adição de uma solução aquosa 30% de NH₄OH ao gluconato de ferro (II) até que o composto fosse dissolvido.
- 25 Cloridrato de glicinato de ferro: a solução corante aquosa foi preparada pela reação de FeCl₂•4 H₂O com glicina.

Exemplo No.	Bruto	Alisado
-------------	-------	---------

	ΔE	ΔE
15	22,87	17,71
15 bis	20,73	16,62
16	20,01	20,61
17	13,79	18,96
18	14,98	18,84
19	22,28	17,22
20	18,98	17,24
21	18,46	21,07
22	15,26	24,28
23	18,91	22,28
24	23,10	25,26
25	19,64	13,56

EXEMPLOS 26-47

[00070] Em barbotinas de 33 x 33 cm preparadas conforme descrito nos Exemplos 15 - 25, foram aplicadas 2 gotas (peso total: 0,110 $\pm$ 0,005 g), diâmetro médio do ponto de cor formado: 1,6 cm) de cada solução corante aquosa contendo Fe - na forma de citrato de ferro e amônio - e outros metais cromóforos na forma dos seguintes sais e/ou complexos: citrato de manganês e amônio, citrato de zinco e amônio, citrato de cobalto e amônio, citrato de vanádio e amônio, carbonato de zircônio e amônio, glicolato de rutênio, lactato de titânio e amônio, citrato de cromo e

amônio, acetilcisteinato de ouro. Onde não é expressamente indicado, o alisamento foi de 0,6 - 0,8 mm.

Exemplo No.	Me	Fe/Me	5 de elemento em peso	Bruto	Alisado
				ΔE	ΔE
26	Mn	1/1,4	Fe 1,25/Mn 1,69	23,70	11,89
27	Mn	6,7/1	Fe 3,75/Mn 0,56	13,60	19,27
28	Zn	1/3,6	Fe 1,25/Zn 4,50	15,19	15,53
29	Co	3,9/1	Fe 1,88/Co 0,48	15,16	14,99
30	V	1/3	Fe 1,25/V 3	13,20	10,14
31	V	3,8/1	Fe 1,88/V 0,50	20,34	13,66
32	Zr	1/3,3	Fe 0,75/Zr 2,48	19,50	11,02
33	Zr	1/1,4	Fe 2,50/Zr 3,55	12,57	28,08
34	Ru	5,0/1	Fe 1,88/Ru 0,38	12,99	9,14
35	Ti	1,2/1	Fe 2,50/Ti 2,00	9,70	6,47
36	Ni	1,39/1	Fe 1,25/Ni 0,95	7,57	9,05
37	Au	10/1	Fe 1,25/Au 0,12	9,27	8,54
38	Co, V	1/3,5	Fe 0,95/Co 0,53/ V 2,60	10,10	7,86
39	Co, Ru	1/1,16	Fe 1,10/Co 1,05/Ru 0,225	11,32	6,66
40	Ni, Co	1,7/1	Fe 1,25/Ni 0,54/Co 0,22	9,01	8,05
41	Cr, Co	1,5/1	Fe 1,25/Cr 0,41/Co	11,89	8,33

			0,38		
42	Co, Mn, Ru	1/1,3	Fe 1,50/Co 0,66/Mn 0,96/ Ru 0,30	12,48	10,39
43	Co, Mn, Au	1,6/1	Fe 1,02/Co 0,40/Au 0,05/Mn 0,19	16,24	6,74
44*	Ru	10/1	Fe 0,3/ Ru 0,03	10,19	12,52
45*	Co	10/1	Fe 0,3/Co 0,03	6,7	13,17
46*	Zr	1/5	Fe 0,3/Zr 1,5	13,42	7,93
47*	Zr	1/5	Fe 0,5/Zr 2,5	23,16	14,84

* alisamento variável de 1,8 a 2,2 mm

[00071] Para um melhor esclarecimento, as cores e os L*a*b* dos testes 26 - 47 são dados abaixo

1: cor do suporte bruto livre de aditivo

2: cor do suporte bruto contendo aditivo

3: cor do suporte alisado livre de aditivo

4: cor do suporte alisado contendo aditivo

Exemplo No.	Me	1	2	3	4
26	Mn	Bege	Cinza violeta	Bege claro	Cinza rosado
27	Mn	Marrom	Marrom escuro	Bege esverdeado	Marrom rosado
28	Zn	Cinza esverdeado	Cinza profundo	Cinza claro	Rosa bege
29	Co	Cinza	Cinza	Azul claro	Cinza

			violeta escuro		
30	V	Cinza bege	Cinza violeta	Bege	Cinza rosa
31	V	Bege esverdeado	Vermelho tijolo	Bege	Vermelho tijolo claro
32	Zr	Bege	Rosa laranja	Incolor	Rosa cintilante
33	Zr	Amarelo marrom	Vermelho tijolo	Cinza bege claro	Ferrugem
34	Ru	Cinza esverdeado	Marrom	Cinza	Cinza amarronzado
35	Ti	Amarelo esverdeado	Verde oliva	Bege esverdeado	âmbar
36	Ni	Ocre amarronzado	Marrom	Bege claro	Nogueirado
37	Au	Rosa cintilante	Vermelho tijolo ou carmesim	Rosa claro	Rosa tijolo
38	Co, V	Cinza	Cinza escuro	Cinza claro	Cinza rosado
39	Co, Ru	Cinza azulado	Cinza escuro	Cinza azulado	Cinza

40	Ni, Co	Verde militar	Marrom escuro	Cinza claro	Nogueirado
41	Cr, Co	Verde militar	Cinza escuro	Cinza esverdeado	Cinza
42	Co, Mn, Ru	Cinza azulado	Cinza	Cinza escuro	
43	Co, Mn, Au	Cinza	Cinza escuro	Cinza claro	Cinza
44	Ru	Acinzentado claro	Quase ausente	Rosa acinzentado	Cinza rosado
45	Co	Cinza muito claro	Ausente	Cinza rosado	Rosa cintilante
46	Zr	Bege muito claro	Ausente	Rosa escuro	Rosa claro
47	Zr	Bege	Ausente	Rosa escuro	Rosa profundo

Exemplo No.	Me	1				2				3				4			
		L	a	b	L	L	a	b	L	L	a	b	L	L	a	b	
26	Mn	72,05	2,58	13,94	50,35	4,06	4,53	78,32	1,61	10,54	67,13	5,47	9,37				
27	Mn	44,56	4,96	6,91	43,96	12,91	17,94	72,17	2,88	14,55	54,06	8,03	10,46				
28	Zn	74,27	1,47	12,57	59,23	3,49	11,96	78,68	1,31	9,10	65,26	7,73	13,55				
29	Co	58,72	-	7,47	44,79	1,03	1,81	78,51	-	4,96	64,09	2,99	7,66				
			0,87						0,07								
30	V	69,70	2,61	10,48	57,35	6,46	7,85	76,51	2,38	10,53	67,84	7,33	12,32				
31	V	70,55	3,75	16,13	53,28	14,35	14,32	79,23	1,92	10,34	69,26	9,55	15,71				
32	Zr	78,54	1,70	12,53	63,93	13,6	17,54	82,48	1,01	7,27	74,71	6,3	13,02				
33	Zr	63,25	8,00	20,41	54,81	12,58	12,3	79,49	1,38	9,33	56,21	14,8	11,47				
34	Ru	59,14	1,41	11,85	47,73	6,96	9,06	68,20	0,72	7,59	60,66	3,45	11,98				
35	Ti	63,53	4,73	26,61	56,93	5,67	19,57	74,37	1,50	13,66	71,55	3,92	18,96				
36	Ni	53,51	7,84	19,1	48,64	8,59	13,36	77,17	2,34	10,11	69,33	5,15	13,65				

37	Au	62,45	8,24	10,16	55,45	13,62	12,99	78,62	2,50	7,14	73,02	7,26	11,49
38	Co, V	63,84	- 0,77	3,48	53,87	0,29	2,28	71,52	- 0,15	5,17	63,97	1,95	5,80
39	Co, Ru	53,10	- 4,36	- 1,55	42,45	- 0,71	- 0,37	65,67	- 1,06	3,57	59,13	- 0,22	4,50
40	Ni, Co	55,25	2,04	13,69	48,35	4,34	8,38	78,36	1,01	6,94	71,01	2,83	9,67
41	Cr, Co	58,33	1,72	11,21	47,97	2,44	5,41	77,60	0,44	8,28	69,66	2,44	9,82
42	Co, Mn, Ru	56,49	- 2,34	2,24	44,36	0,1	0,64	63,06	- 0,79	5,10	52,88	1,31	5,15
43	Co, Mn, Au	64,90	- 0,11	3,19	48,81	1,79	2,03	78,03	0,67	5,57	71,59	2,38	6,56
44	Ru	80,63	0,73	10,63	74,66	6,02	16,97	79,91	1,23	9,15	71,15	6,32	16,5

45	Co	80,54	0,58	8,73	74,51	2,64	10,82	82,32	1,12	7,37	73,73	8,47	14,13
46	Zr	81,7	1,16	9,28	72,25	9,05	14,63	82,32	1,12	7,37	76,44	6,11	9,19
47	Zr	80,11	1,37	10,44	61,01	13,99	13,97	82,32	1,12	7,37	71,53	9,88	12,58

EXEMPLOS 48-53 Testes com cátions individuais

[00072] Usando o mesmo procedimento dos exemplos 26 - 47, soluções contendo os cátions individuais com ferro foram testados para mostrar, pela comparação deles com os resultados das misturas contendo ferro, a forte influência do mesmo na impressão digital cromática.

[00073] As barbotinas foram alisadas a uma profundidade de 0,3 - 0,5 mm. Características das sílicas usadas na mistura: Nome comercial: Wide pore Sílica - Meigao Chemicals; Gr = 91,86%; A = 283,7 m²/g; S = 260,6 m²/g.

Exemplo no.	Me		% de elemento em peso	AE bruto	AE alisado
48	Ru		Ru 0,6	3, 92	2, 07
49	Cr		Cr 0,8	2, 56	2, 28
50	Ni		Ni 0,8	2, 86	2, 26
51	Ni		Ni 1,6	1, 67	4, 84
52	Fe		Fe 1	18, 95	8, 61
53	Fe		Fe 2,5	17, 62	29, 03

EXEMPLOS 54-58 Testes usando aplicação "silk-screen" de misturas com telas de arame 90

[00074] Usando o mesmo procedimento dos exemplos 12-14, algumas soluções contendo ferro e outros cátions foram

testadas. Os compostos usados para introduzir cátions além do ferro nas soluções estão listados na descrição dos exemplos 26 - 47.

Ex . No .	Me	Fe/Me	% de cátions	% de cátions totais	Profundidad e alisamento	Mistura contendo aditivo				Padrão				
						L	a*	b*	L	a*	b*	ΔE		
54	Zr	10/1	Fe 17,62/Zn 1,76	19,38	0,3 - 0,4	48,9 3	12,9 0	13,9 3	78	1,1 9	9,28	31,6 7		
55	Zr	1/5	Fe 2,58/Zn 12,89	15,47	0,3 - 0,4	73,0 6	7,09	11,4 4	81,6 8	0,9 3	7,31	11,3 7		
56	Sb/Cr	13,9/1	Fe 18,2/Sb 1,152/C	19,5	0,3 - 0,4	49,7 3	9,53	13,0 4	80,4 4	1,0 4	8,6	32,1 6		

EXEMPLO 59 (COMPARAÇÃO)

[00075] Para investigar a formação de cor de acordo com a presente invenção e de acordo com a WO 02/10092, as coordenadas cromáticas dos exemplos (modalidades alisadas) citadas na WO 02/10092 foram comparadas com as coordenadas cromáticas dos exemplos da presente invenção (modalidades alisadas) citadas aqui, mais acima.

[00076] Nas tabelas a seguir 59(I) e (II), os respectivos valores de delta L* e os valores de delta a* são demonstrados:

Tabela 50(I): Valores de delta a* e de delta L* de acordo com a invenção (tomados dos respectivos exemplos acima).

Exemplo	Delta a*	Delta L*
1	5,35	- 9,1
2	8,63	- 13
3	8,4	- 15
5	10,7	- 17
12	14,2	- 19
13	15,1	- 23
14	15,1	- 30
15	8,08	- 15,04
15 bis	8,20	- 14,10
16	11,19	- 13,90
17	11,07	- 14,00

18	10,39	- 11,92
19	9,06	- 13,59
20	8,73	- 14,15
21	11,51	- 17,51
22	14,05	- 19,81
23	11,96	- 18,38
24	15,04	- 19,86
25	7,47	- 10,68
26	3,86	- 11,19
27	5,15	- 18,11
28	6,42	- 13,42
29	3,06	- 14,42
30	4,95	- 8,67
31	7,63	- 9,97
32	5,29	- 7,77
33	13,42	- 23,28
34	2,73	- 7,54
35	2,42	- 2,82
36	2,81	- 7,84
37	4,76	- 5,6
38	2,1	- 7,55
39	0,84	- 6,54
40	1,82	- 7,35
41	2	-7, 94
42	2,1	- 10,18

43	1,71	- 6,44
44	5,09	- 8,76
45	7,35	- 8,59
46	4,99	- 5,88
47	8,76	- 10,79

Tabela 59(II): Delta a^* e Delta L^* de acordo com o WO 02/10092 (tomada dos respectivos exemplos do WO 02/10092, citados em seguida):

Test e No.	Mistura tradicional						Mistura com ZnO					
	Cor	L*	A*	B*	Test e No.	Cor	L*	A*	B*	delt a E	delt a a*	delt a L*
64	Bege verde	67,8 4	2,9 7	17,4 3	1	Rosa pastel	73,507,5 3	7,53	13,6 8	8,18	4,56	5,66
65	Bege	75,2 3	1,9 5	15,3 9	2	Rosa claro	80,62	5,17	11,8 9	7,19	3,22	5,39
66	Bege verde	58,0 6	2,6 7	16,6 7	3	Rosa cintilante	69,63	12,1 5	17,3 6	16,5 7	9,48	13,5 7
67	Bege verde	63,7 0	3,7 7	18,2 3	4	Rosa cintilante	75,47	7,68	13,8 8	13,1 4	3,91	11,7 7
68	Bege	73,2 6	2,3 6	16,2 9	7	Rosa claro	82,23	3,84	10,3 3	10,8 7	1,48	8,97

69	Bege intens o	70,0 7	2,8 9	17,3 6	8	Rosa claro	81,86	4,05	10,4 8	13,7 0	1,16	11,7 9
70	Bege claro	77,4 4	1,5 9	13,9 9	10	Rosa claro	84,18	2,68	9,01	8,45	1,09	6,74
71	Bege	76,2 7	1,7 1	14,6 7	11	Rosa claro	83,56	3,01	9,38	9,10	1,30	7,29
72	Marrom	44,0 2	7,1 1	17,7 0	18	Rosa laranja	59,55	13,6 9	24,7 6	18,2 8	6,58	15,5 3
73	Bege	75,4 9	1,7 8	15,0 3	20	Rosa pálido	80,96	3,49	12,3 2	6,34	1,71	5,47
74	Marrom	44,3 6	7,7 3	17,3 9	21	Rosa laranja	61,30	12,7 1	26,1 2	19,7 0	4,98	16,9 4
75	Bege	75,8 8	1,7 7	14,8 5	23	Rosa pálido	81, 66	2,75	11,4 7	6,77	0,98	5,78
76	Marrom	41,7	8,6	17,1	24	Rosa	63,78	11,0	22,7	22,8	2,41	22,0

		0	7	5		laranja		8	0	9		8
77	Bege	75,5	1,7	14,8	26	Rosa	81,96	2,39	11,1	7,44	0,62	6,38
		8	7	9		pálido			2			

[00077] Como é aparente a partir da figura 3 (a qual é uma representação gráfica dos valores de delta L* e de delta a* das tabelas 59(I) e 59(II) acima, uma análise dos valores de delta L* e de delta a* de acordo com as modalidades alisadas que podem ser obtidas com a técnica anterior e que podem ser obtidas de acordo com a presente invenção mostra que para valores positivos de delta a* obtidos, isto é, para o aumento da tonalidade vermelha requerida, os respectivos valores de delta L* obtidos de acordo com a presente invenção são negativos, enquanto aqueles de acordo com a técnica anterior são positivos.

[00078] Em vez disso, nas seguintes tabelas 59(III) e (IV), foi feita uma comparação dos dados de L*, a* e b*, sempre entre as modalidades alisadas de WO 02/10092 e das modalidades alisadas da presente invenção.

Tabela 59(III): Dados de L*a*b* de acordo com WO 02/10092 (tomados dos respectivos exemplos de WO 02/10092 citados em seguida):

Teste no.	% Cr	% Zn	% Fe	L*	a*	b*
12	7,92		1,0	58,84	15,01	22,98
18	6,16		3,0	59,55	13,69	24,76
15	7,04		2,0	61,07	13,21	22,41
21	5,28		4,0	61,3	12,71	26,12

27	3,52		6,0	63,57	10,46	25,64
24	4,4		5,0	63,78	11,08	22,7
3	6,16	2,4		69,63	12,15	17,36
1	4,4			73,5	7,53	13,68
13	3,96		0,5	74,24	7,94	16,89
4	4,4	4,0		75,47	7,68	13,88
22	2,64		2,0	76,42	5,36	16,13
16	3,52		1,0	76,67	6,19	15,58
19	3,08		1,5	76,92	5,68	15,44
25	2,2		2,5	77,93	4,28	15,2
28	1,76		3,0	78,87	3,58	14,28
5	2,64	5,6		79,71	5,51	12,23
2	2,2			80,62	5,17	11,89
14	1,98		0,25	80,84	4,26	12,07
20	1,54		0,75	80,96	3,49	12,32
17	1,76		0,5	81,38	3,58	11,84
23	1,32		1,0	81,66	2,75	11,47
8	3,08	1,2		81,86	4,05	10,48
26	1,1		1,25	81,96	2,39	11,12
7	2,9	2,0		82,23	3,84	10,33
29	0,88		1,5	82,35	2,1	10,8
11	1,54	0,6		83,56	3,01	9,38
6	1,32	2,8		83,67	3,08	9,41

10	1,1	1,0		84,18	2,68	9,01
9	0,66	1,4		85,01	2,12	8,34

Tabela 59(IV): Dados de L*a*b* de acordo com a presente invenção (tomados dos respectivos exemplos acima, citados em seguida):

Exemplo	% Fe	% sílica	Alisado		
			L*	a*	b*
14	2,5 %	5 %	46,08	16,35	15,63
13	2,5%	5%	53,36	16,51	14,53
12	2,5%	5%	56,82	16,08	15,17
24	2,5 %s	5%	57,87	16,82	16,1
22	2,5%	5%	57,99	15,9	15,16
21	2,5%	5%	59,99	13,33	14,45
23	2,5%	5%	60,44	13,69	14,93
17	2,5%	5%	62,3	13,09	19,09

5	2,5%	5%	63,96	12,6	12,9
4	2,5%	5%	64,37	8,67	16,56
18	2,5%	5%	64,89	12,29	22,65
16	2,5%	5%	65,13	12,91	21,11
20	2,5%	5%	65,73	10,31	14,47
15	2,5%	5%	65,83	9,64	14,03
25	2,5%	5%	65,9	9,57	16,23
3	2,5%	5%	66,11	10,3	12,32
15 bis	2,5%	5%	67,40	9,50	12,60
19	2,5%	5%	67,49	10,54	14,82
2	2,5%	5%	87,81	10,53	11,17
1	2,5%	5%	71,98	7,25	10,45

[00079] Como é aparente a partir da figura 4 (a qual é uma representação gráfica dos valores de a^* , b^* e L^* das tabelas acima 50(III) e 59(IV), a análise dos dados colorimétricos dados no presente Pedido e na técnica anterior para as modalidades alisadas confirma que a presente invenção permite a fixação de novas cores na faixa de vermelho-amarronzado até laranja-rosado. É verdade, particularmente, para cores vermelho-amarronzadas que não se fixavam antigamente, as

[00080] quais são situadas na parte inferior à direita da representação gráfica do diagrama a^* vs. b^* (Figura 4), mostrando duas nuvens de pontos (a da técnica anterior e a da presente invenção), situada em zonas contíguas, não obstante substancialmente diferentes do espaço colorimétrico. Parece que uma linha virtual de distinção entre as duas nuvens poderia correr da esquerda inferior até a direita superior (isto é, aproximadamente de (0/0) até (18/30), dividindo então os tons mais rosas dos tons mais laranjas.

[00081] No topo daquele, deve-se notar que mesmo se não estiver aparente do gráfico bidimensional da Figura 4, os valores de L^* obtidos de acordo com a presente invenção são geralmente mais baixos do que aqueles de acordo com a técnica anterior, o que significa que as duas nuvens representadas na figura 4 estão situadas substancialmente em níveis diferentes ao seu plano de projeção mostrado na referida Figura 4.

[00082] Os valores de L^* geralmente mais baixos da presente invenção significam, vistos com o olho do observador humano, que as respectivas cores são mais escuras e mais pronunciadas (isto é, "mais fortes") do que as cores geralmente mais claras antes alcançáveis, e então mais adaptadas à mistura com outros cromóforos.

EXEMPLO 60: Outras investigações comparativas sintonizando

através de vários parâmetros, em particular a quantidade de íon cromóforo, natureza do(s) íons(s) cromóforo(s). quantidade de aditivo e natureza do aditivo, ambos, em modalidades específicas não-alisadas da presente invenção e da técnica anterior.

[00083] Usando o mesmo procedimento e o pó de louça de porcelana atomizado idêntico (fornecido pela ARKIM), como nos exemplos 1-58, como acima, e empregando a sílica gel como a do exemplo 3 ($Gr = 91,86\%$, $A = 283,7 \text{ m}^2/\text{g}$, $S = 260,6 \text{ m}^2/\text{g}$) e/ou ZnO como aditivo, as seguintes investigações apresentadas nas tabelas 60(I) - 60(IV) abaixo foram defendidas.

[00084] Em particular, na seguinte, a quantidade de ZnO é expressa como porcentagem em peso de Zn referido como a mistura cerâmica total, compreendendo o ZnO adicionado. Nos testes de acordo com a invenção, soluções aquosas compreendendo 1% - 10% de ferro (expresso como Fe elementar) foram usados em misturas de cerâmica adicionadas com 1,53%, 5,26%, 8,70% e 14,5% (expressa em relação á mistura de cerâmica seca, isto é, antes do processo de mistura) do aditivo de sílica gel como no exemplo 3. Em particular, citrato de ferro e amônio aquoso e acetato de cromo foram usados como soluções corantes, carregadas com as porcentagens dos íons cromóforos reportado nas tabelas (I) - (IV) abaixo. Uma ou duas gotas de soluções corantes

(uma gota pesando cerca de $0,047 \pm 0,005$ g) foram aplicadas, como igualmente reportado abaixo. As amostras e ladrilhos (fora da qual aquelas contendo ZnO foram preparadas num suporte de rede metálico, para prevenir a fundição do ladrilho no forno, devido à adição de redutor de ponto de fusão) foram abrasados, dessa vez, num forno laboratorial elétrico com um ciclo de abrasamento de louça de porcelana de 50 minutos (de frio a frio) numa temperatura máxima de 1.205°C .

[00085] Todos os dados reportados abaixo (incluindo aqueles de acordo com a invenção) foram medidos em ladrilhos não-alisados, do mesmo modo as modalidades lubrificadas com ZnO sofreram, apesar disso, deformação até uma extensão que ficou impossível obter uma superfície colorida suficientemente uniforme após o alisamento.

Tabela 60(I):

% Cr	% Fe	% de aditivo adicionado	Aditivo	L*	A*	B*	delta L*	delta a*	delta b*	delta E	número de gotas aplicado
0	1%	0	79,28	1,25	12,19						2
0	1%	1,53	Wide Pore Sílica - Meigao Chemical	65,93	12,42	15,56	- 13,35	11,17	3,37	17,04	2
0	1%	5,26	Wide Pore Sílica - Meigao Chemical	63,32	18,73	23,72	- 15,96	17,48	11,53	28,1	2
0	1%	8,70	Wide Pore Sílica -	60,7	20,57	25,96	- 18,58	19,32	13,77	31,4	2

0	1%	15,5	Óxido de zinco (expresso como % de Zn na mistura total)	85,23	0,11	8,72	5,95	-	1,14	-	3,66	2								

Tabela 60(II)

% Cr	% Fe	% de aditivo adicionado	Aditivo	L*	A*	B*	delta L*	delta a*	delta b*	delta E	número de gotas aplicado
0	10%	0		55,73	9,65	23,09					1

0	10%	5,26	Wide pore sílica - Melgao Chemical	40,44	14,17	17	-	10,29	4,52	-	16,09	1	
										6,12			
0	10%	8,70	Wide pore sílica - Melgao Chemical	34,68	14,29	15,4	-	16,05	4,64	-	16,87	1	
										7,67			
0	10%	14,5	Wide pore sílica - Melgao Chemical	31,92	14,59	14,46	-	18,81	4,94	-	17,68	1	
										8,63			
0	10%	4,5	Óxido de zinco (expresso como % de	53,32	0,76	17,33	2,589		-	8,894	10,63	1	
										5,764			

6	2	15,5	Óxido de zinco (expresso como % de Zn na mistura total)	57,3	15,31	24,83	16,55	13,48	11	24,01	2
---	---	------	---	------	-------	-------	-------	-------	----	-------	---

Tabela 60 (IV)

% Cr	% Fe	% de aditivo adicionado	Aditivo	L*	A*	B*	delta L*	delta a*	delta b*	delta E	número de gotas aplicado
0,6	1,2	0		69,28	3,72	18,73					
0,6	1,2	1,53	Wide pore sílica - Melgao Chemical	54,4	7,21	14,59	-	3,49	-	15,84	2
							14,88		4,14		

0,6	1,2	5,26	Wide pore sílica - Melgao Chemical	40,7	9,28	13,11	- 28,58	5,56	- 5,62	29,65	2
0,6	1,2	8,70	Wide pore sílica - Melgao Chemical	38,45	8,99	11,61	- 30,84	5,27	- 7,12	32,08	2
0,6	1,2	14,5	Óxido de zinco (expresso como % de Zn na mistura total)	42,17	9,81	13,91	- 27,11	6,09	- 4,89	42,17	2
0,6	1,2	9	Óxido de	75,06	5,42	24,84	5,78	1,7	6,11	8,58	2

[00086] Como é aparente a partir das tabelas acima, também a o teste (em modalidades não-alisadas) do uso de diferentes composições corantes e de diferentes aditivos em quantidades variadas, o uso de aditivos de sílica específicos da presente invenção leva a valores de delta L* negativos (isto é, de um decréscimo em L* em relação ao padrão de referência sem aditivos), enquanto que os valores de delta L* são positivos (isto é, L* aumenta em relação ao padrão de referência sem aditivos) se um aditivo de ZnO como por exemplo WO 02/10092 é empregado.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para obter na superfície e/ou no interior de material de cerâmica abrasado uma variação na cor resultante de soluções corantes baseadas em ferro, **caracterizado** pelo fato de:

(a) adicionar à mistura de cerâmica de 1% a 15% em peso em relação à mistura cerâmica, sílica gel e/ou precipitado de sílica com uma área superficial $S > 100 \text{ m}^2/\text{g}$ no momento da coloração, a referida superfície ativa S sendo definida pela fórmula

$$S = A \cdot Gr, \text{ onde:}$$

Gr é a fração de tamanho de partícula compreendida entre 5 e 60 microns para sílica precipitada e entre 1 e 60 microns para sílica gel, e A é a área superficial da sílica expressa em m^2/g medida pelo método B.E.T.;

(b) aplicar à superfície, a mistura cerâmica contendo aditivo de soluções aquosas ou orgânicas compreendendo sais inorgânicos de Fe(II) ou Fe(III) , ou derivados orgânicos de Fe(II) e/ou Fe(III) ;

(c) a variação na cor resultante sendo igual a $\Delta E > 6$.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de adicionar à mistura cerâmica, sílica gel e/ou sílica precipitada numa quantidade total entre 2% e 10% e, peso de sílica seca em relação à mistura

cerâmica seca.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de adicionar à mistura cerâmica, sílica gel e/ou sílica precipitada numa quantidade total entre 3% e 7% em peso de sílica seca em relação à mistura cerâmica seca.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o passo (a) é implementado pela adição de sílica precipitada e/ou sílica gel às matérias-primas ou à barbotina.

5. Mistura de cerâmica contendo aditivo, **caracterizada** pelo fato de ser obtida pela adição à mistura de cerâmica de 1% a 15% em peso em relação à mistura cerâmica seca, de sílica gel e/ou precipitado de sílica com uma área superficial $S > 100 \text{ m}^2/\text{g}$ no momento da coloração, a referida superfície ativa S sendo definida pela fórmula $S = A \cdot Gr$, onde: Gr é a fração de tamanho de partícula compreendida entre 5 e 60 microns para sílica precipitada e entre 1 e 60 microns para sílica gel, e A é a área superficial da sílica expressa em m^2/g medida pelo método B.E.T.

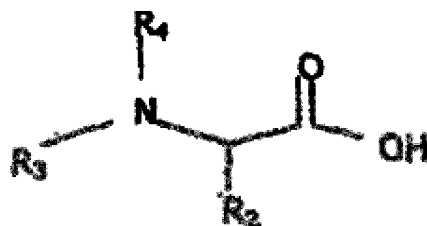
6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de empregar pelo menos uma mistura de cerâmica contendo aditivo, de acordo com a reivindicação 5 em mistura não-homogênea

juntamente com outras misturas de cerâmica.

7. Mistura não-homogênea de misturas cerâmicas **caracterizada** pelo fato de compreender pelo menos uma mistura contendo aditivo como definido na reivindicação 5.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4 e 6, **caracterizado** pelo fato de que o material cerâmico contendo aditivo como definido na reivindicação 5 ou 7, é tratado com soluções aquosas contendo de 0,1% a 20% em peso de ferro (expresso como Fe elementar) na forma se sais inorgânicos de Fe (II) e/ou Fe(III), ou derivados orgânicos de Fe(II) e/ou Fe (III) .

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, 6 e 8, **caracterizado** pelo fato de que os derivados orgânicos de Fe(II) e Fe(III) são sais e/ou complexos com compostos orgânicos escolhidos do grupo acetilacetona, ácido ascórbico; ácidos carboxílicos de fórmula geral **R₁-COOH** e/ou um sal de sódio, potássio ou amônio seu, no qual **R₁** representa hidrogênio, um anel benzeno ou um grupo alquil ou alquenil C1-C9 possivelmente substituído com de 1 a 6 grupos -COOH, -OH, NH₂ e/ou -SH; aminoácidos de fórmula geral



e/ou um sal de sódio, potássio ou amônio seu, onde



$R_2 = -H, -CH_3,$

no qual $X = -H, -CH_3$ e $Y = -H, -OH$.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, 6, 8 e 9, **caracterizado** pelo fato de ser usada uma solução aquosa de citrato de ferro e amônio contendo de 0,3% a 20% em peso de ferro (expresso como Fe elementar), para colorir o material cerâmico contendo aditivo.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de ser usada uma solução aquosa de citrato de ferro e amônio contendo de 1% a 20% em peso de ferro (expresso como Fe elementar), para colorir o material cerâmico contendo aditivo.

12. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, 6 e 8, **caracterizado** pelo fato de que as soluções corantes são soluções aquosas contendo sulfato de ferro (II) e amônio, sulfato de ferro (II), cloreto de ferro (II), perclorato (II) de ferro, hexacianoferrato (II) de potássio, hexacianoferrato de potássio (III), hexacianoferrato (II) de amônio.

13. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, 6 e 8 a 12, **caracterizado** pelo fato de que as

soluções corantes contendo ferro na forma de sais inorgânicos de Fe (II) e/ou Fe (III), ou derivados orgânicos de Fe(II) e/ou Fe (III) também compreendem sais inorgânicos e/ou derivados orgânicos de metais escolhidos do grupo: Co, Ni, Cr, Ru, Au, Mn, Ti, Zn, Zr, Sb, V, W, Pd ou suas misturas.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de que as soluções corantes contêm 0,1 - 18,2% em peso de ferro (expresso como ferro elementar), com um máximo de concentração de cátion de 20%, e tem uma proporção de peso de Fe/Me entre 15/1 e 1/5, onde no caso de vários metais diferentes de Fe, Me significa a soma em peso da concentração dos diferentes metais.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que soluções corantes contêm 0,3 - 18,2% em peso de ferro (expresso como ferro elementar), com uma concentração de cátions máxima de 19,5%, e tem uma proporção em peso de Fe/Me entre 13,9/1 e 1/5, onde no caso de vários metais diferentes de Fe, Me significa a soma em peso da concentração de diferentes metais.

16. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, 6 e 8 a 15, **caracterizado** pelos seguintes passos operatórios:

(a) adição de sílica gel e/ou sílica precipitada à mistura cerâmica a ser moldada numa quantidade entre 1% e

15%, preferencialmente entre 2% e 10%, mais preferencialmente entre 3% e 7% em peso de sílica seca em relação à mistura cerâmica seca;

(b) modelagem da mistura cerâmica;

(c) secagem do material cerâmico modelado;

(d) tratamento do material cerâmico derivado do passo precedente com pelo menos 2 g/m² de solução corante;

(e) secagem do material cerâmico derivado do passo precedente;

(f) abrasamento do material cerâmico.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que entre o passo (c) e o passo (d), um ou mais passos intermediários (c') de pré-tratamento do material seco são feitos, usando água ou soluções aquosas de ácidos mono- ou policarboxílicos ou os seus sais.

18. Processos, de acordo com a reivindicação 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que entre o passo (d) e o passo (e), um ou mais passos intermediários (d') de pós-tratamento do material previamente tratado com solução corante são feitos, usando água ou soluções aquosas de ácidos mono- ou policarboxílicos ou os seus sais.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 16 ou 17, **caracterizado** pelo fato de que entre o passo (d) e o passo (e), um ou mais passos intermediários (d') de pós-

tratamento com solução corante são feitos, usando soluções aquosas de sais inorgânicos.

20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 18 e 19, **caracterizado** pelo fato de que o passo (d') é feito após o tratamento com soluções aquosas compreendendo ácidos mono- ou policarboxílicos ou seus sais, assim como sais inorgânicos.

21. Material cerâmico totalmente ou parcialmente decorado **caracterizado** pelo fato de que pode ser obtido de acordo com uma ou mais das variações dos processos como definidos nas reivindicações 1-4, 6, 8-20.

22. Material de cerâmica decorado, de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado** pelo fato de que a superfície do qual foi sujeita após o abrasamento ao acetinamento, alisamento, polimento ou dobramento.

23. Material de cerâmica decorado, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que é de louça de porcelana.

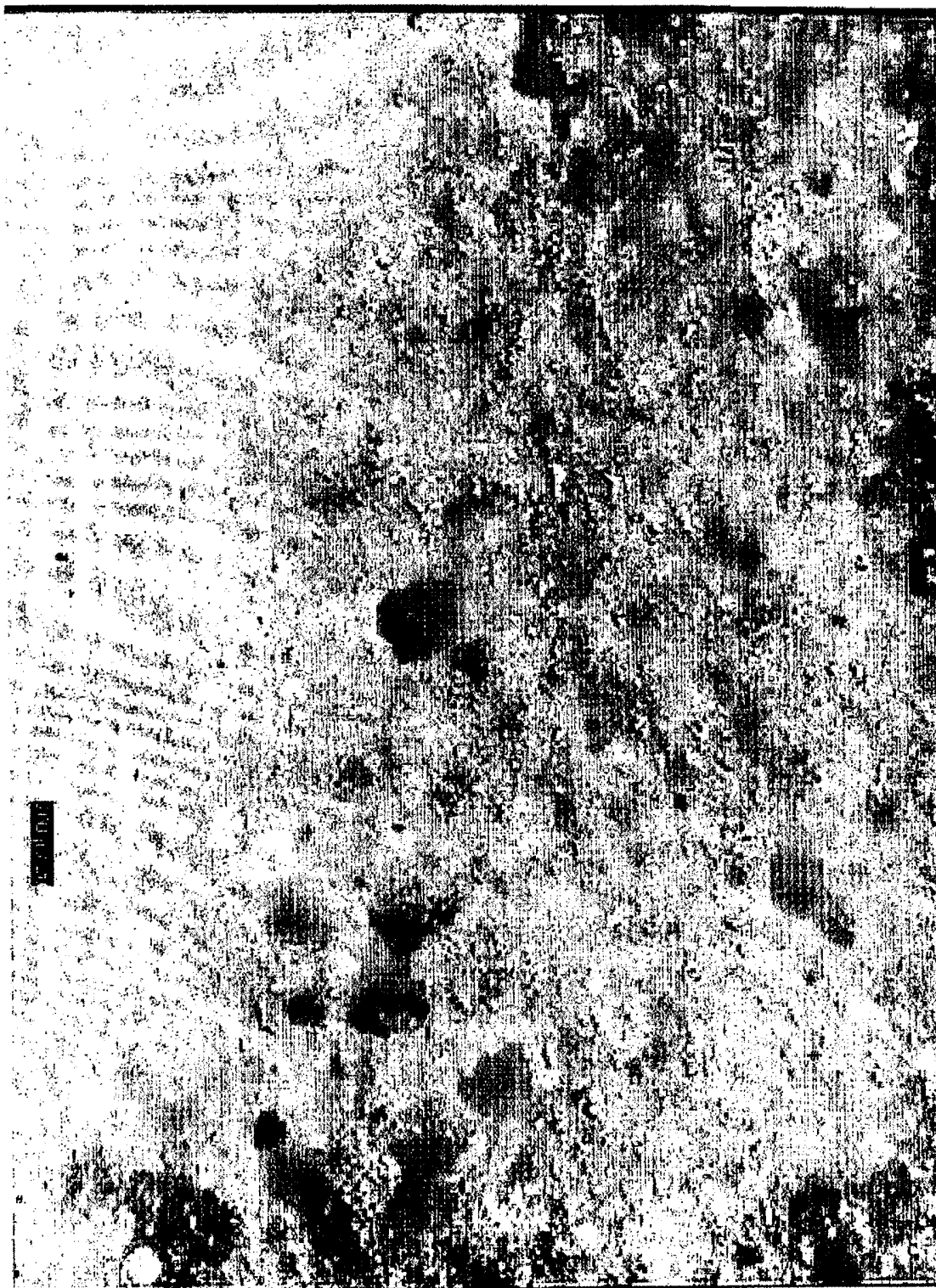


FIGURA 1

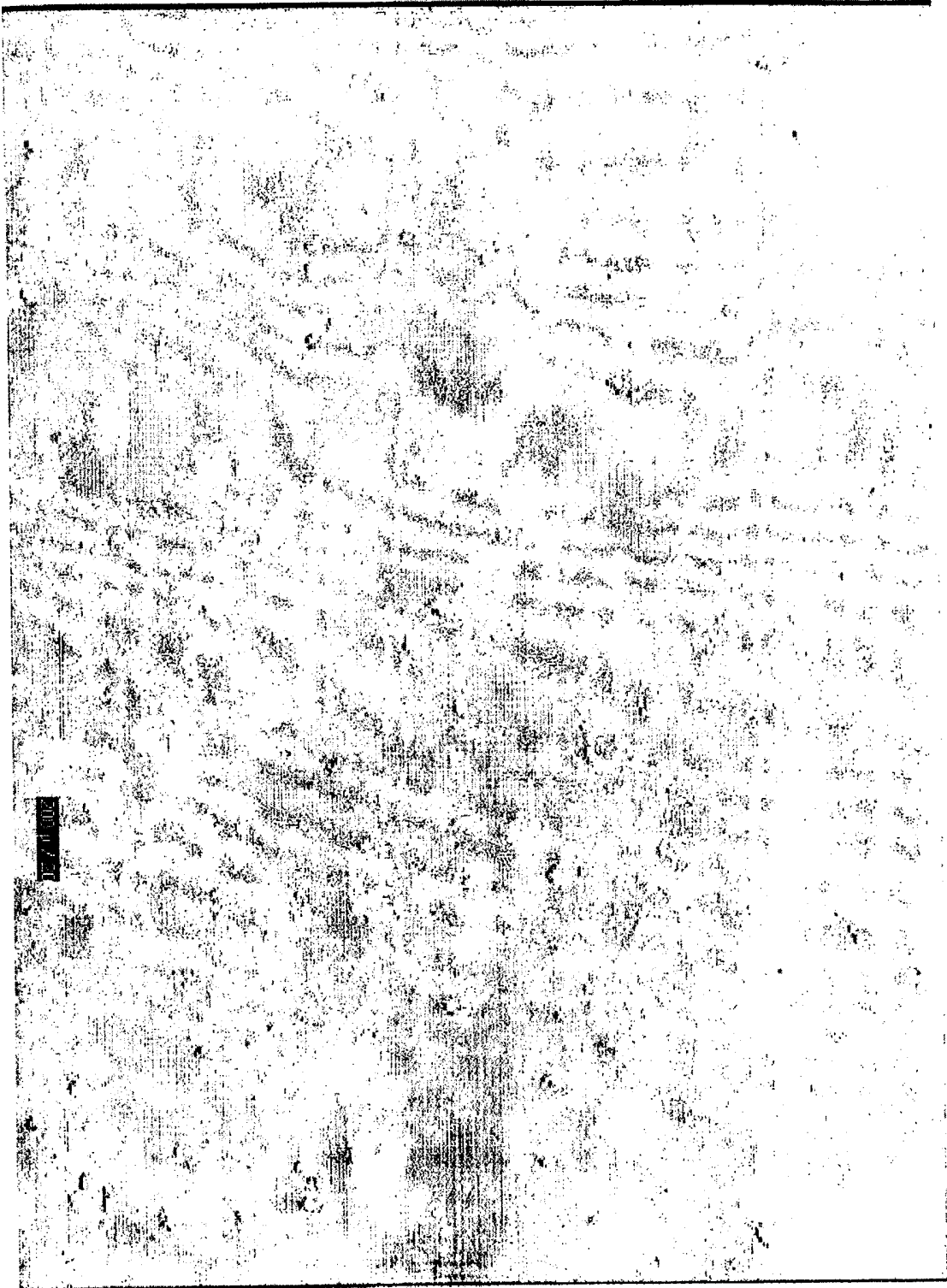


FIGURA 2

FIGURA 3

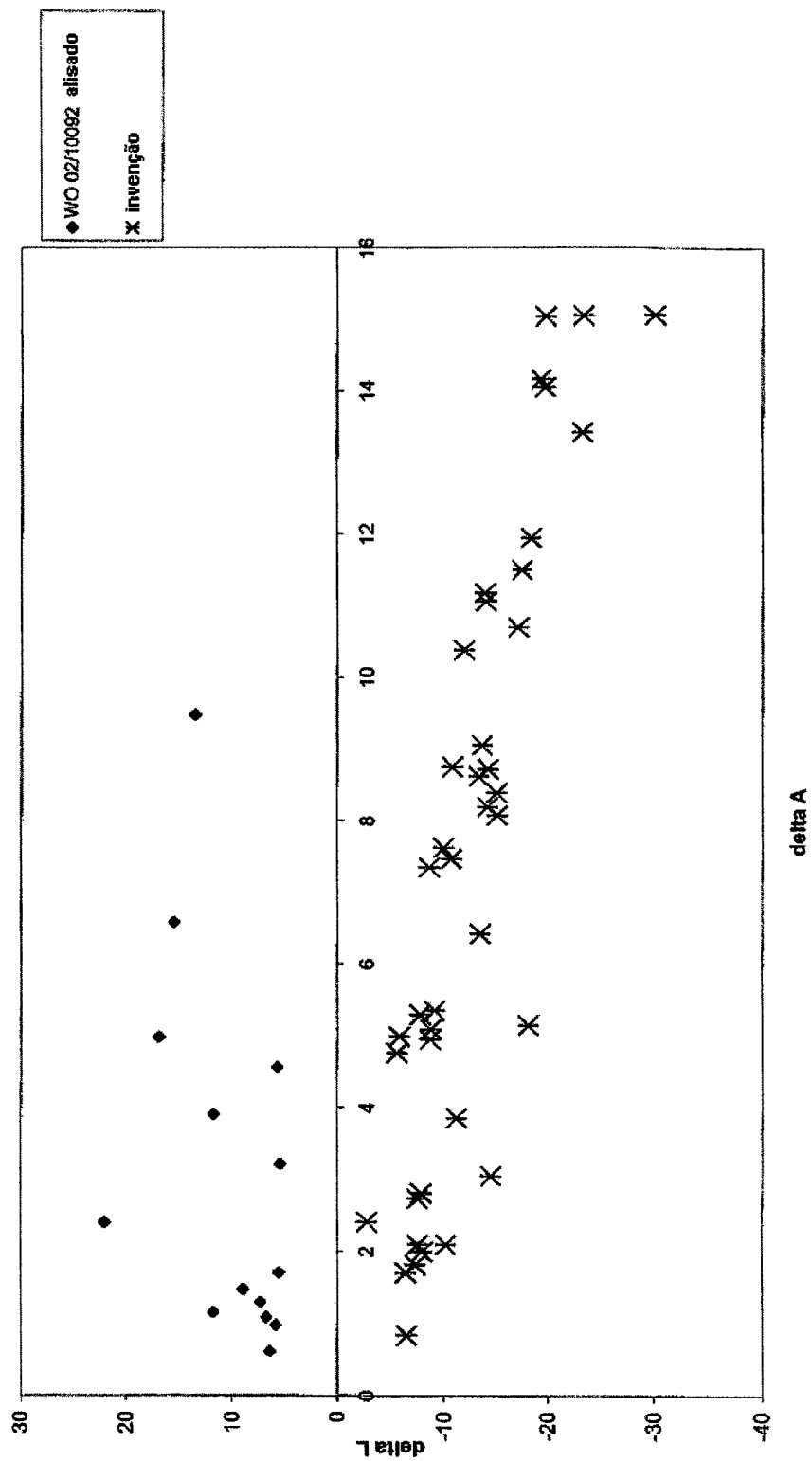
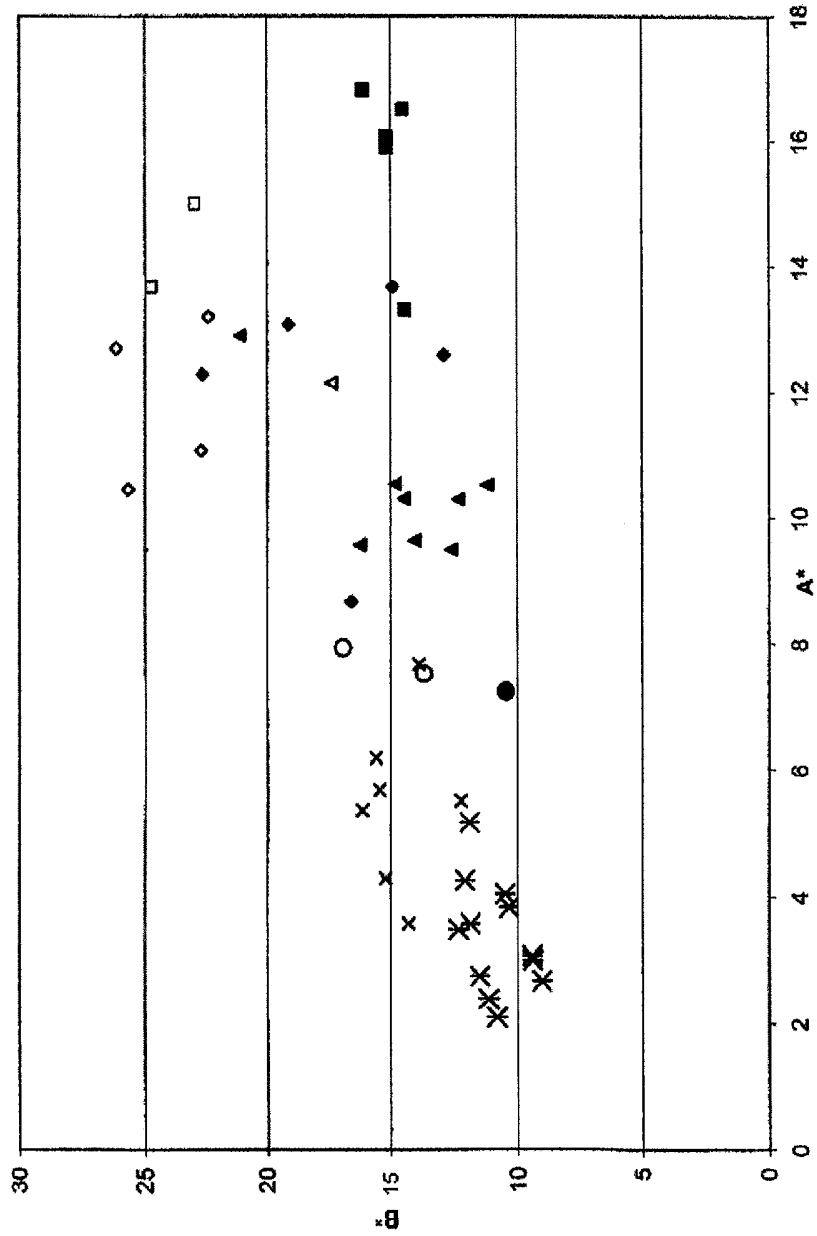


FIGURA 4



Resumo

"PROCESSO PARA OBTER NA SUPERFÍCIE E/OU NO INTERIOR DE MATERIAL DE CERÂMICA ABRASADO UMA VARIAÇÃO NA COR RESULTANTE DE SOLUÇÕES CORANTES BASEADAS EM FERRO, MISTURA NÃO-HOMOGÊNEA DE MISTURAS CERÂMICAS, E MATERIAL CERÂMICO TOTALMENTE OU PARCIALMENTE DECORADO".

A invenção refere-se a um novo processo pra colorir materiais de cerâmica pelo uso de soluções aquosas de íons cromóforos. Em particular, certos tipos de sílica são adicionados às misturas cerâmicas as quais devem ser coloridas, após o que soluções aquosas ou orgânicas compreendendo sais inorgânicos de Fe(II) e/ou Fe(III), ou derivados orgânicos de Fe(II) e/ou Fe(III) são aplicados à superfície das referidas misturas cerâmicas contendo aditivos.