



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

(21) **PI 0713344-8 A2**

(22) Data de Depósito: 25/06/2007
(43) Data da Publicação: 06/03/2012
(RPI 2148)



(51) *Int.Cl.:*
C04B 41/85
C04B 41/82
C04B 41/89

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO PARA COLORIR ARTIGOS DE CERÂMICA

(30) **Prioridade Unionista:** 26/06/2006 IT MI2006A001228

(73) **Titular(es):** Vignali, Graziano

(72) **Inventor(es):** Vignali, Graziano

(74) **Procurador(es):** Magnus Aspeby

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007056315 de 25/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/000716de 03/01/2008

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO PARA COLORIR ARTIGOS DE CERÂMICA A presente invenção se refere a novas composições corantes líquidas a serem aplicadas antes do cozimento para obter, depois do cozimento, a coloração branca dos artigos manufaturados de cerâmica, ou a descoloração dos artigos manufaturados de cerâmica coloridos. A presente invenção também se refere a novos processos para colorir ou descobrir usando ditas composições corantes líquidas, bem como a objetos de cerâmica coloridos ou descoloridos, obtíveis com os novos processos.



COMPOSIÇÃO PARA COLORIR ARTIGOS DE CERÂMICA

Campo da invenção

A presente invenção se refere a novas composições corantes líquidas a serem antes do cozimento para obter, depois do cozimento, a coloração branca dos artigos manufaturados de cerâmica ou a descoloração dos artigos manufaturados de cerâmica coloridos. A presente invenção também se refere a um novo processo para colorir ou descolorir materiais de cerâmica usando ditas composições corantes líquidas, bem como a objetos de cerâmica coloridos ou descoloridos obteníveis com o novo processo.

Estado da técnica

O uso de produtos de cerâmica coloridos, bem como composições e processos adotados para obter as cores relevantes, são bem conhecidos desde um longo tempo. Um dos métodos mais comumente usados consiste na adição de pigmentos em pó, em particular óxidos inorgânicos e matérias corantes minerais ao corpo de cerâmica antes do cozimento. O artigo de cerâmica manufaturada é assim colorido através de toda sua espessura, embora com um grande consumo de matéria corante, que é o componente mais caro.

Um processo de descoloração alternativo consiste em fazer a superfície do material de cerâmica absorver soluções de metais cromóforos que podem tornar-se produtos corantes estáveis a altas temperaturas durante o estágio de cozimento do artigo de cerâmica manufaturada. As soluções corantes são aplicadas ao material de cerâmica por meio de processos tais como: mergulho, pulverização, pulverização por disco, processo de serigrafia, tampografia, impressão por talhe doce, impressão por jato de tinta.

Com relação à pulverização ou pulverização por disco, existem dois métodos de aplicação diferentes: o primeiro compreende a aplicação por impressão por serigrafia de uma camada impermeável que constitui o negativo do desenho e subsequente pulverização da cor que é absorvida somente pelas partes não impermeabilizadas; o segundo é proporcionado para o uso de uma máquina de decoração particular (Decospray) equipada com uma tela circular que tem um bocal de pulverização dentro. A cor é pulverizada através de aberturas da tela, obtendo assim o desenho desejado. Esta técnica permite também decorar superfícies não planas, tais como ladrilhos estruturados. Com as técnicas acima mencionadas até 800 g/m^2 de solução corante pode ser depositada sobre a superfície a ser decorada.

A aplicação por serigrafia ou impressão por talhe doce (máquina Rotocolor®) permite depositar as soluções corantes em posições específicas, obtendo assim o desenho desejado, em quantidades desde alguns cm^3/m^2 até $400\text{-}500 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ no caso de processos de serigrafia usando telas de 5 fios/cm, até mais de $600\text{-}700 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ usando rolos equipados com "moldes" apropriados, a quantidade de solução corante depositada depende do produto final a ser obtido. A aplicação de soluções corantes ao material de cerâmica usando estas técnicas é realizada antes do cozimento final. Estas técnicas de coloração são particularmente preferidas porque permitem obter camadas coloridas muito finas e são usadas vantajosamente no caso de objetos planos (por exemplo, ladrilhos para chão ou parede). Também permitem obter gráficos e desenhos que não poderiam ser obtidos de outra forma e consomem menores quantidades de matéria corante. Estas técnicas requerem que as soluções sejam

espassadas por meio de agentes espessantes orgânicos ou inorgânicos apropriados.

Embora seja bem conhecido que soluções corantes conhecidas na técnica possam vantajosamente ser usadas
5 tanto diretamente sobre a superfície dos artigos manufaturados de cerâmica, como por exemplo, sobre ladrilhos de grês vitrificado não vidrado, como sobre a superfície de uma camada de esmalte que pode ter sido aplicado ao artigo de cerâmica, a penetração da solução
10 corante no material de cerâmica é particularmente importante no caso de ladrilhos de grês vitrificado não vidrado que sofrerão tratamentos de superfície depois do cozimento.

A partir do final dos anos 80, o grês de porcelana tem
15 tido um sucesso crescente. Este produto pode ser dividido em duas subclasses:

- produto que não sofre tratamentos de superfície depois do cozimento, conhecidos como "natural", "rústico" ou "cru", que pode ser decorado com soluções corantes
20 tanto diretamente sobre a superfície como sobre uma camada de esmalte aplicada conseqüentemente. Do ponto de vista econômico, os produtos que pertencem a esta classe são os com menos valor agregado;

- produto que sofre tratamentos de superfície depois
25 do cozimento, tais como polimento, esmerilhamento, alisamento, etc. Este produto tem um valor agregado mais alto e pode ser decorada somente com soluções corantes, porque uma parte mais ou menos grande do material superficial material é removida, de modo que o material
30 corante deve penetrar em profundidade. No caso de polimento, a espessura removida por meio de escovadores

abrasivos especiais pode variar desde alguns micrômetros até 50-100 micrômetros; a superfície assim obtida dá uma sensação agradável ao toque e não é brilhante. No caso de esmerilhamento, a espessura removida por meio de rodas de esmeril especiais e escovas abrasivas podem variar desde 50 até 200 micrômetros; a superfície assim obtida tem um excelente tato ao toque e pode ser opaca, mate, brilhante e ter aspereza que lembram certas pedras naturais. No caso de alisamento, a parte superficial do grês de porcelana é desgastada por meio de rodas de diamante; a espessura removida varia desde 0,5 até 1,5 mm, em alguns casos superando 2 mm dependendo da planicidade do ladrilho. Após o alisamento, o grês é normalmente polido com feltros adequados para obter uma superfície plana com brilho de espelho, ou mate. Estes tratamentos de superfície são levados a cabo para obter produtos que são similares a mármore e granitos naturais. A espessura de material de cerâmica removido em tratamentos de alisamento depende da planicidade dos ladrilhos. Devido a ligeiras variações no ciclo de cozimento ou na composição dos materiais brutos naturais usados nas misturas de cerâmica, os ladrilhos podem ser ligeiramente côncavos ou convexos e o alisamento é mais profundo quanto mais afastado estiver do plano ortogonal que compreende todos os pontos da superfície do ladrilho que está situado na superfície. Portanto, é evidente que, quando se tem que decorar grês de porcelana que será alisado depois do cozimento, é necessário obter a penetração das composições corantes de pelo menos 1,6 mm de profundidade, enquanto que se um alisamento que supera

1,5 mm é necessário, a penetração deve ser pelo menos de 0,2 mm superior que a espessura máxima a ser removida.

5 A penetração de soluções corantes no material de cerâmica antes do cozimento pode ser facilitada aplicando quantidades relativamente altas de água sobre o artigo manufaturado após a aplicação da solução corante (pós-tratamento). Este processo requer a obtenção de cores menos intensas e homogêneas, por exemplo, a cor às vezes se concentra na parte mais profunda do ladrilho. Para superar
10 o problema de distribuição não homogênea, é possível usar, como alternativa a água, produtos particulares, chamados produtos de pós-tratamento, tais como soluções de ácidos mono- ou policarboxílicos ou derivados de metal alcalino/alcalino-terroso dos mesmos.

15 A profundidade de penetração também é influenciada por outros parâmetros, tais como:

- pré-tratamento com água ou soluções de ácidos mono- ou policarboxílicos ou derivados de metal alcalino/alcalino-terroso dos mesmos;
- 20 - viscosidade e tensão superficial das soluções corantes;
- temperatura da superfície onde a aplicação é levada a cabo.

25 Dependendo do produto final a ser obtido o técnico no assunto é capaz de selecionar a técnica de aplicação adequada e os parâmetros operacionais. Por exemplo, para aplicações serigrafia, uma vez que se define o tipo de serigrafia a ser usada para depositar a quantidade necessária de solução corante, é possível variar os pré-
30 tratamentos e/ou pós-tratamentos dependendo do produto final a ser realizado. Normalmente, para quantidades iguais

de cátions cromóforos aplicados por unidade de área superficial, mais espessura é necessária para a cor, maior intensidade de cor se perde.

5 Usando soluções corantes atualmente disponíveis no mercado, uma variação bem ampla de cores pode ser obtida. Há muito é conhecido por aqueles técnicos no assunto que soluções corantes compreendendo derivados orgânicos de cobalto, cromo, níquel, ferro, vanádio podem ser usadas para obter respectivamente as cores azul, desde verde até
10 bege dependendo da concentração, bege pomba-rola, bege médio, bege claro no produto acabado. No entanto, para ampliar a variação cromática disponível, a pesquisa por novas cores por aplicação de soluções metálicas cromóforas está constantemente em andamento. Uma primeira direção de
15 pesquisa se refere ao possível uso de metais cromóforos diferentes daqueles usados tradicionalmente para colorir materiais de cerâmica: por exemplo, o documento EP 704 411 descreve o uso de soluções compreendendo sais orgânicos de rutênio para obter a cor preta; o documento DE 196 19 168
20 descreve o uso de soluções aquosas de paládio para obter uma cor cinza; e o documento EP 1 105 358 descreve compostos de ouro, compatíveis com outras cores, úteis para mudar a assinatura cromática de outras cores.

Em épocas mais recentes, a pesquisa por novas
25 colorações tem sido dirigida ao estudo do uso combinado de soluções que contém íons cromóforos e aditivos sólidos a serem adicionados ao corpo de cerâmica. Adicionando aditivos particulares às misturas de cerâmicas é possível para obter cores novas imprevisíveis, porque o aditivo
30 interage com os íons cromóforos contidos nas soluções corantes, modificando sua produção cromática. Assim, por

exemplo, o depósito internacional de patente WO97/38952 descreve um processo para a obtenção de cores desde amarelo até laranja em que soluções de cromo, que contém outro elemento selecionado entre antimônio, zinco, zircônio e manganês, são aplicadas nos corpos de cerâmica adicionados com TiO_2 para obter colorações que variam desde amarelo até laranja.

É bem conhecido na técnica que estas soluções corantes, recentemente colocadas no mercado, sem levar em consideração se necessitam ou não de aditivos no suporte, também podem ser usadas para decorar, antes do cozimento, superfícies de material de cerâmica cobertos por suspensões de esmalte (materiais vidrados de cerâmica).

De importância particular é a cor branca, ou a descoloração de matéria de cerâmica colorida, porque permite reproduzir traços distintivos de pedras naturais, por exemplo, as nervuras brancas de mármore natural. Com esse respeito, muitas propostas estão disponíveis no mercado aos técnicos no assunto e a técnica anterior também é vasta. Até agora, no entanto, toda solução proposta apesar de tudo apresenta alguns problemas técnicos, tais como se destaca abaixo.

Composições corantes baseadas em oxiclreto de zircônio ou complexos orgânicos de zircônio ou de estanho ou cério ou zinco, tal como descrito no livro "Colore pigmenti e colorazione in ceramica" [Pigment Color and Coloring in Ceramics], página 165, publicado por S.A.L.A. S.r.l, desenvolvem uma coloração branca considerável se são usados em quantidades que excedem 400 g/m^2 . No entanto, estas soluções corantes conhecidas apresentam o problema de comprometer a superfície tratada, tornando-a áspera, o que

aumenta agudamente a vulnerabilidade do produto de cerâmica decorada a ser manchado. Além disso, em substratos de cerâmica que sofrem tratamentos de superfície depois do cozimento desenvolvem rachaduras nas laterais e dentro da
5 decoração, ou aumentam a porosidade fechada dentro da área decorada, empobrecendo a aparência e aumentando a vulnerabilidade a manchas.

Além disso, é também conhecido na técnica que soluções de nitrato de cério, se aplicadas em quantidades que
10 excedem 200-300 g/m² podem render uma branco aceitável em superfícies alisadas, especialmente em corpos verdes coloridos com Grês de Thiviers, descolorindo-os apropriadamente, porém, todavia tem o defeito de formar micro-porosidades na área decorada o que aumenta
15 drasticamente a vulnerabilidade do artigo manufaturado a manchas.

Soluções corantes baseadas em zinco, tal como descrito no documento DE 19910484 de Heraeus GmbH, não desenvolvem colorações brancas de suficiente interesse e não descolorem
20 suportes de cerâmica coloridos com pigmentos sólidos.

Assim, é prontamente aparente que a indústria cerâmica está fortemente interessada em encontrar novas composições corantes líquidas que podem ser aplicadas antes do cozimento que renderão, depois do cozimento, a coloração
25 branca dos artigos manufaturados de cerâmica ou a descoloração dos artigos manufaturados de cerâmica coloridos, que não surgirão os problemas secundários descritos acima. Portanto, um primeiro objeto da presente invenção é proporcionar tais composições corantes líquidas
30 novas.

Problema técnico

Portanto, o problema técnico que fundamenta a presente invenção é encontrar novas composições corantes para obter decorações brancas em artigos manufaturados de cerâmica. Mais especificamente, o problema é proporcionar novas
5 composições corantes líquidas usáveis antes do cozimento de artigos manufaturados de cerâmica vidrados ou não vidrados, que são simultaneamente capazes de:

- dar, depois do cozimento, a coloração branca desejada ao dito artigo manufaturado de cerâmica, ou
10 descolori-lo se este é colorido, por exemplo, com pigmentos inorgânicos sólidos.

- obter, no caso de superfícies que não são para submeter-se a tratamentos de superfície subsequentes, a decoração desejada sem um aumento na
15 aspereza/vulnerabilidade a manchar a superfície;

- obter a decoração desejada dentro do artigo de cerâmica manufaturada, para a profundidade necessária para permitir qualquer tratamento de superfície subsequente, sem causar micro-orifícios (poros) ou micro-rachaduras na superfície decorada.
20

Sumário da invenção

O depositante, que tem uma ampla experiência na produção e venda de matérias corantes para ladrilhos cerâmicos, descobriu surpreendentemente que o problema
25 descrito acima e ademais problemas adicionais descritos abaixo são resolvidos por novas composições corantes líquidas baseadas em fluorometalatos. Em particular, as novas composições corantes líquidas compreendem sais e/ou complexos formados por:

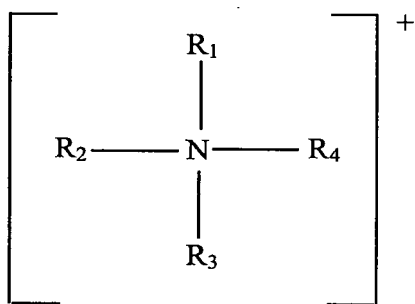
(a) um ou mais ânions fluorometalato com a fórmula
30 $[M_xF_y]^{z-}$ onde x, y e z são coeficientes numéricos e onde

x varia desde 1 até 7, y varia desde 2 até 31 e z varia desde 1 até 7, em que F é flúor e M é selecionado do grupo que consiste em Zr, Ti, Sn, Al e Sb,

(b) um ou mais cátions selecionados independentemente do grupo que consiste em

(b1) cátions de natureza metálica, cujos óxidos e silicatos correspondentes são brancos ou incolores,

(b2) cátions que têm um nitrogênio e a fórmula geral:



onde

R1 é um radical orgânico, possivelmente substituído, ou uma hidroxila, e

R2, R3 e R4 são, independentemente entre si, iguais a H ou a um radical orgânico, possivelmente substituído,

e

(b3) amônio.

As composições corantes líquidas da invenção podem ser aplicadas antes do cozimento para obter, depois do cozimento a coloração branca de artigos manufaturados de cerâmica vidrados ou não vidrados, ou a descoloração dos artigos manufaturados de cerâmica coloridos, ou vidrados ou não vidrados.

O depositante também descobriu um novo processo para coloração de branco ou descoloração de artigos manufaturados de cerâmica usando ditas novas composições corantes líquidas e obteve, usando as novas composições corantes líquidas, novos objetos de cerâmica decorados.

Descrição detalhada da invenção

Tal como exposto acima, as composições corantes líquidas descobertas pelo depositante podem ser usadas para colorir suportes de cerâmica obtendo, depois do cozimento, em uma superfície e/ou para a profundidade necessária, o desenvolvimento da decoração desejada, isto é, as colorações brancas nos suportes de cerâmica aos quais não se adicionou pigmentos de cerâmica e descoloração de suportes de cerâmica aos quais se adicionou pigmentos de cerâmica. O termo "decoração" tal como é usado no presente pedido de patente indica tanto a coloração branca de um suporte de cerâmica ao qual não foi adicionado um pigmento de cerâmica como a descoloração de um suporte de cerâmica colorido, por exemplo, um suporte de cerâmica ao qual foi adicionado um pigmento de cerâmica.

Quando as composições corantes líquidas da invenção são usadas, a decoração obtida é reconhecível pelo aumento no valor L^* e dita decoração é obtida sem o desenvolvimento de defeitos superficiais tais como tornar-se áspero, em particular sem a formação de (micro)rachaduras e poros.

As composições corantes líquidas descobertas pelo depositante podem ser aplicadas antes do cozimento para obter, depois do cozimento, a decoração de artigos de cerâmica tanto como eles são, ou vidrados.

Entre os ânions fluorometalato com a fórmula $[MxFy]^{z-}$ presentes como componente (a) nos sais e/ou complexos

compreendidos nas composições corantes líquidas da presente invenção, os fluorometalatos em que M é Zr são preferidos. Entre os ânions fluorometalato com a fórmula $[M_xF_y]^{z-}$ usados nas composições corantes líquidas da presente invenção os fluorometalatos em que x varia desde 1 até 7, y varia desde 2 até 31 e z varia desde 1 até 7 são preferidos.

Entre os ânions fluorometalato em que M é Zr, particularmente preferidos são aqueles em que a razão Zr:F varia desde 1:4 até 1:12, as razões 1:6 e 1:8 sendo particularmente preferidas. Os ânions mais preferidos são hexafluorozirconatos.

Entre os cátions de natureza metálica, presentes como componente (b1) nos sais e/ou complexos usados nas composições corantes líquidas da presente invenção, os cátions selecionados do grupo que consiste em Al, Sb, Ce, Sn, Zn, Ca, Li, Na, K, Mg, Sr, Ba, Hf, Sc, Y, Lu, Ga, As, Se e Te são preferidos. Entre os últimos, particularmente preferidos são os cátions selecionados do grupo que consiste em Na, K, Li, Al, Sb, Ce, Sn e Zn e entre eles, por sua vez mais preferidos são Sn e Zn.

As composições corantes líquidas da invenção compreendendo um íon fluorozirconato $[Zr_xF_y]^{z-}$ e um ou mais cátions de natureza metálica (b1), preferivelmente compreendem pelo menos um composto selecionado entre:

Hexafluorozirconato de potássio e zinco $[K_2Zn(ZrF_6)_2]$ (CAS 68168-04-7);

Hexafluorozirconato de zinco pentahidratado $[Zn(ZrF_6)5H_2O]$ (CAS 851222-11-2);

Octafluorozirconato tetrassódico $[Na_4(ZrF_8)]$ (CAS 205315-52-2);

Tetrafluorozirconato de bário $[\text{Ba}(\text{ZrF}_4)]$ (CAS 133752-06-4);

Hexafluorozirconato de magnésio $[\text{Mg}(\text{ZrF}_6)]$ (CAS 30868-50-9);

5 Hexafluorozirconato de magnésio hexahidratado $[\text{Mg}(\text{ZrF}_6)6\text{H}_2\text{O}]$ (CAS 65532-17-4);

Octafluorozirconato de zinco dodecahidratado $[\text{Zn}_2(\text{ZrF}_8)12\text{H}_2\text{O}]$ (CAS 22925-88-8);

10 Heptafluorozirconato de bário e sódio $[\text{BaNa}(\text{ZrF}_7)]$ (CAS 146277-62-5);

di- μ -fluorodecafluorodizirconato de bário $[\text{Ba}_2(\text{Zr}_2\text{F}_{12})]$ (CAS 66683-82-7);

Hhexafluorozirconato de zinco hexahidratado $[\text{Zn}(\text{ZrF}_6)6\text{H}_2\text{O}]$ (CAS 22925-87-7);

15 Hexafluorozirconato de zinco $[\text{Zn}(\text{ZrF}_6)]$ (CAS 30868-56-5);

Decafluorozirconato de bário $[\text{Ba}_3(\text{ZrF}_{10})]$ (CAS 73740-62-2);

20 μ -fluorododecafluorodizirconato pentassódico $[\text{Na}_5(\text{Zr}_2\text{F}_{13})]$ (CAS 12022-20-7);

Hexafluorozirconato de bário $[\text{Ba}(\text{ZrF}_6)]$ (CAS 56082-13-4);

Fluoreto de sódio e zircônio dodecahidratado $[\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}]$ (CAS 433231-09-5);

25 Di- μ -fluorooctafluorodizirconato de bário $[\text{BaZr}_2\text{F}_{10}]$ (CAS 73756-22-6);

Fluoreto de bário e sódio e zircônio $[\text{BaNaZr}_2\text{F}_{11}]$ (CAS 107375-54-2);

30 Fluoreto de potássio e estanho e zircônio $[\text{KSnZrF}_7]$ (CAS 847659-14-7);

Fluoreto de ítrio e zircônio $[\text{YZrF}_7]$ (CAS 12763-85-8);

Fluoreto de ítrio e zircônio $[\text{YZr}_3\text{F}_{15}]$ (CAS 74505-00-3);

Tetradecafluorotrizirconato de bário $[\text{BaZr}_3\text{F}_{14}]$ (CAS 107958-87-2);

5 Fluoreto de bário e zircônio dihidratado $[\text{BaZr}_2\text{F}_{10}]$ (CAS 142194-92-1);

Pentafluorozirconato de sódio $[\text{NaZrF}_5]$ (CAS 13871-10-8);

10 Fluoreto de cério e zircônio $[\text{CeZr}_2\text{F}_{11}]$ (CAS 144134-78-1);

Fluoreto de lutécio e zircônio $[\text{LuZr}_3\text{F}_{15}]$ (CAS 74505-03-6);

Hexadecafluorotrizirconato de bário $[\text{Ba}_2\text{Zr}_3\text{F}_{16}]$ (CAS 107958-88-3);

15 Di- μ -fluorododecafluorodizirconato de bário $[\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{F}_{14}]$ (CAS 126368-64-7);

Undecafluorodizirconato trissódico $[\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{F}_{11}]$ (CAS 12140-29-3);

20 Hexafluorozirconato dissódico $[\text{Na}_2\text{ZrF}_6]$ (CAS 16925-26-1);

Hexafluorozirconato de potássio e sódio $[\text{KNaZrF}_6]$ (CAS 65366-76-9);

Hexafluorozirconato de alumínio $[\text{Al}_2(\text{ZrF}_6)_3]$ (CAS 134609-96-4);

25 Heptafluorozirconato trissódico $[\text{Na}_3\text{ZrF}_7]$ (CAS 17442-98-7);

Hexaaquohexafluorozirconato de zinco $[\text{Zn}_6\text{ZrF}_6\text{X}_6\text{H}_2\text{O}]$ (CAS 58340-99-1);

30 Pentafluorozirconato de potássio e sódio $[\text{K}_3\text{Na}_2(\text{ZrF}_5)_5]$ CAS 65366-85-0);

Hexafluorozirconato de potássio e zinco hexahidratado
 $[(K_2ZnZrF_6)6H_2O]$ (CAS 67871-25-4);

Fluoreto de sódio e zinco e zircônio $[NaZnZr_2F_{11}]$ (CAS 172374-73-1);

5 Fluoreto de zinco e zircônio heptahidratado
 $[(ZnZr_2F_{10})_7H_2O]$ (CAS 851207-84-6);

Fluoreto de cério e potássio e zircônio $[CeKZr_2F_{12}]$
 (CAS 214199-78-7);

Fluoreto de bário e lítio e zircônio $[BaLiZr_2F_{11}]$ (CAS
 10 127737-62-6);

Nonadecafluorotetrazirconato trissódico $[Na_3Zr_4F_{19}]$
 (CAS 12140-35-1);

Octafluorozirconato de bário $[Ba_2Zr_8]$ (CAS 76122-12-
 8);

15 Fluoreto de zinco e zircônio hidratado $[(ZnZr_2F_{10})H_2O]$
 (CAS 851207-85-7);

Fluoreto de lutécio e potássio e zircônio $[LuKZr_2F_{12}]$
 (CAS 214200-23-4);

Fluoreto de bário e háfnio e sódio e zircônio
 20 $[BaHfNaZrF_{11}]$ (CAS 140882-95-7);

Fluoreto de lutécio e zircônio $[LuZrF_7]$ (CAS 12763-76-
 7);

Pentafluorozirconato de sódio monohidratado
 $[(NaZrF_5)H_2O]$ (CAS 20982-58-5);

25 Fluoreto de sódio e zircônio $[Na_7Zr_6F_{31}]$ (CAS 12140-37-
 3);

Fluoreto de lítio e sódio e zircônio $[LiNaZr_4F_{18}]$ (CAS
 12140-33-9);

Heptafluorozirconato de potássio e sódio $[K_3Na_3(ZrF_7)_2]$
 30 (CAS 65391-31-3);

Hexafluorozirconato de dilítio [Li_2ZrF_6] (CAS 17275-59-1);

Fluoreto de estanho e zircônio (ou octafluoreto de di-estanho e zircônio) [Sn_2ZrF_8] (CAS 11095-62-8);

5 Hexafluorozirconato de estanho [SnZrF_6] (CAS 12419-43-1) e

Dodecafluorozirconato de estanho [$\text{Sn}_4\text{ZrF}_{12}$].

Os compostos mencionados acima podem ser obtidos por processos conhecidos pelos técnicos no assunto, normalmente reagindo uma fonte de cátion (b1), preferivelmente um
10 óxido, um óxido misturado ou um halogênio derivado do cátion, com uma fonte de zircônio, preferivelmente ácido hexafluorozircônico, fluoreto de zircônio, óxido ou oxiclureto de zircônio, carbonato de zircônio ou carbonato
15 básico de zircônio, eventualmente em presença de ácido fluorídrico, em solução aquosa. Por exemplo, SnZrF_6 pode ser obtido reagindo ácido hexafluorozircônico e SnO como revelado no documento GB 1.174.079 ou alternativamente reagindo fontes diferentes de Sn(II) com derivados de
20 zircônio tal como descrito no documento US 3.337.295 possivelmente em presença de HF . Os compostos acima mencionados também podem ser facilmente obtidos por processos não realizados em soluções aquosas, como, por exemplo, processos no estado fundido, ditos processos sendo
25 menos preferidos.

Entre os cátions presentes como componente (b2) são preferidos os cátions em que pelo menos um entre R_1 , R_2 , R_3 e R_4 é

(i) um radical $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alifático linear ou ramificado
30 possivelmente proporcionado com

- (ia) substituintes localizados nos grupos terminais ou intermediários da cadeia, selecionados do grupo que consiste em oxidrila, grupos amínicos, imínicos, amídicos, carboxílicos ou radicais R5 orgânicos possivelmente substituídos,
- 5 e/ou proporcionados com
- (ib) grupos bivalentes -NR₆-, -O- ou -CONH- inseridos na cadeia alifática,
- e/ou proporcionados com
- 10 (ic) ligações duplas 1-4 e/ou triplas na cadeia,
- ou
- (ii) um radical C₄-C₆ aromático ou cicloalifático possivelmente proporcionado com
- (iia) substituintes localizados nos grupos do ciclo alifático ou aromático, selecionados do grupo que consiste em oxidrila, grupos amínicos, amídicos, carboxílicos ou radicais R5 orgânicos possivelmente substituídos,
- 15 e/ou proporcionados com
- (iib) grupos bivalentes -NR₆-, -O- ou -CONH- inseridos no ciclo alifático,
- 20 e/ou proporcionados com
- (iic) ligações duplas 1-2,
- ou
- 25 (iii) R1 e R2 juntos são um radical C₄-C₆ bivalente constituindo um ciclo aromático ou alifático compreendendo nitrogênio, possivelmente proporcionado com
- (iiia) substituintes localizados nos grupos do ciclo alifático ou aromático, selecionados do grupo que consiste em oxidrila, grupos amínicos,
- 30

amídicos, carboxílicos ou radicais R5 orgânicos
 possivelmente substituídos,
 e/ou proporcionados com
 (iiib) grupos bivalentes -NR6-, -O- inseridos no ciclo
 5 aromático ou alifático,
 e/ou proporcionados com
 (iiic) ligações duplas 1-2,
 em que R6 é um radical orgânico ou é H.

Entre os radicais orgânicos lineares do tipo (ia/b),
 10 intervalados com radicais bivalentes do tipo -NH- e também
 proporcionados com substituintes amínicos, particularmente
 preferidos são os seguintes:

-CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂;

-CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂;

15 -CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂;

-CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂NH₂.

Também são preferidas composições corantes líquidas de
 acordo com a presente invenção em que o (b2) é um grupo que
 consiste em:

20 hidroxilamônio, metilamônio, etilamônio, propilamônio,
 dimetilamônio, dietilamônio, dipropilamônio,
 trimetilamônio, trietilamônio, tripropilamônio, 2-
 etanolamônio (2-hidroxietanoamônio), dietanolamônio,
 trietanolamônio, isopropilamônio, diisopropilamônio,
 25 triisopropilamônio, n-butilamônio, isobutilamônio, sec-
 butilamônio, terc-butilamônio, ciclohexilamônio,
 benzilamônio, alfa-feniletilamônio, beta-feniletilamônio,
 difenilamônio, trifenilamônio, fenilamônio, dibenzilamônio,
 aminoetilenamônio, aminopropilenamônio,
 30 aminoexametilenamônio, piperazônio, metilpiperazônio,
 etilpiperazônio, 2-aminoetilpiperazônio, morfolinônio,

piridínio, bis-2-aminoetilamônio, bis-2-aminopropilamônio,
 propanolamônio, di-propanolamônio, tris-propanolamônio,
 hidroxil-etil-piperazônio, hidroxil-propil-piperazônio, di-
 butilamônio, di-ciclohexilamônio, N,N'-dimetilpiperazônio,
 5 N-metilmorfolinônio, piperidônio, N-metilpiperidônio, N,N'-
 di-(2-hidroxietil)piperazônio, N-metil hidroxi-
 etilpiperazônio, N,N'-di(2-hidroxi-propil)piperazônio, N-
 metil-2-hidroxi-propilpiperazônio, N,N'-1,2-etandiilbis[N-
 (carboximetil)]-glicinônio (derivado de EDTA), N,N-bis[2-
 10 [bis(carboximetil)amino]etil]-glicinônio (derivado de
 DTPA), N,N-bis(carboximetil)-glicinônio (derivado de NTA),
 N-(carboximetil)-glicinônio (derivado de NDA), N-[2-
 [bis(carboximetil)amino]etil]-N-(2-hidroxietil)-glicinônio
 (derivado de HEDTA), ácido α,α' -(1,2-etandiildi-
 15 imino)bis[2-hidroxil]benzenoacético-ônio (derivado de
 EDDHA), ácido α,α' -(1,2-etandiildiimino)bis[2-hidroxil]-4-
 metilbenzenoacético-ônio e ácido α,α' -(1,2-etandiildi-
 imino)bis[2-hidroxil]-5-metilbenzenoacético-ônio (derivado,
 respectivamente, a partir de dois isômeros EDDHMA).
 20 Também usáveis são os cátions (b2) que derivam de
 aminoácidos, preferivelmente que derivam de arginina, ácido
 aspártico, ácido glutâmico, glicina, leucina, lisina,
 prolina e tirosina. Como informado acima, os sais e/ou
 complexos formados pelos ânions fluorometalato e pelos
 25 cátions de acordo com a presente invenção podem compreender
 não somente cátions (b1) ou (b2) ou (b3), mas também as
 composições misturadas (b1)(b2), (b1)(b3), (b2)(b3),
 (b1)(b2)(b3). Por exemplo, hexafluorozirconato de amônio e
 estanho $[\text{NH}_4\text{SnZrF}_6]$ (CAS 847659-13-6) ou
 30 hexafluorozirconato de potássio e amônio.

São preferidos cátions de amônio de tipo (b2) em que R1 é um radical alquil linear ou ramificado e pelo menos um dos grupos R2, R3 ou R4 é H. As composições corantes líquidas da invenção compreendendo sais e/ou complexos formados por pelo menos um fluorometalato (a) e ditos preferidos cátions de amônio de tipo (b2) podem ser preparados reagindo o ácido fluorometálico, particularmente preferivelmente ácido hexafluorozircônico, com uma amina selecionada do grupo que consiste em aminas primárias, secundárias, terciárias e misturas das mesmas em qualquer razão molar ácido/amina e em presença de um líquido, se houver. De acordo com uma modalidade particularmente preferida, a razão molar ácido/amina varia desde 1:2 até 3:2.

Foi surpreendentemente encontrado que composições corantes líquidas compreendendo compostos orgânicos formados por um ânion $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ e um cátion etanolamônio, em que a razão molar ânion/cátion varia desde 1:1 até 1:2 são particularmente preferidas porque elas levam a um notável aumento no valor L^* do suporte de cerâmica decorada. Ditoss compostos podem ser preparados reagindo ácido hexafluorozircônico, preferivelmente na forma de uma solução aquosa dos mesmos, com 2-etanolamina com a razão molar $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ /etanolamina variando desde 1:1 até 1:2.

As composições corantes líquidas de acordo com a presente invenção podem ser preparadas com vários líquidos, usados no campo técnico, com a condição de que solubilizem pelo menos parcialmente os sais e/ou complexos. Assim, as composições corantes líquidas da presente invenção são preferivelmente formuladas como tintas, isto é, as composições em que os sais e/ou complexos são totalmente

solubilizados no solvente usado, ou menos preferivelmente como suspensões, isto é, as composições em que os sais e/ou complexos são parcialmente dissolvidos no solvente usado e parcialmente em forma sólida suspendida.

5 De acordo com a primeira e preferida modalidade, as composições corantes líquidas são tintas em que os sais e/ou complexos são totalmente solubilizados e em que (b) um ou mais cátions são independentemente selecionados entre (b1) e (b2). Quando as tintas são preparadas, é crítico que
10 o líquido usado seja capaz de solubilizar completamente os sais e/ou complexos de acordo com a presente invenção, isto é, é crítico que o líquido usado constitua um solvente para eles. Em particular, as tintas de acordo com a invenção podem ser preparadas com solventes polares ou não polares,
15 ou miscíveis ou imiscíveis em água, a escolha do solvente apropriado depende da solubilidade dos sais e/ou complexos compreendidos nas tintas da invenção. Portanto, as tintas da presente invenção, podem compreender sais e/ou complexos solúveis em água como descrito acima e um solvente
20 selecionado entre água, solventes miscíveis em água e misturas dos mesmos. Solventes miscíveis em água adequados são, por exemplo, alcoóis ou glicóis. Alternativamente, as tintas da invenção, podem compreender sais e/ou complexos insolúveis em água como descrito acima e um solvente
25 imiscível em água ou uma mistura de solventes imiscíveis em água diferentes. Nesta última modalidade, os solventes miscíveis em água podem opcionalmente ser adicionados. Os solventes miscíveis em água, em particular selecionados entre água em si, alcoóis, glicóis, ou misturas dos mesmos,
30 são, no entanto preferidos, porque são menos perigosos, tanto do ponto de vista toxicológico como ambiental, do que

solventes orgânicos imiscíveis em água, tais como hidrocarbonetos alifáticos até p.f. 300°C, solventes aromáticos, naftas, etc., que são preferivelmente usados para tintas para jato de tinta. Para impressão por jato de tinta, tintas que têm condutividade de pelo menos 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, normalmente no intervalo de 150-16000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, são preferidas. Ao contrário, o uso de tintas aquosas ou hidroalcoólicas minimiza as emissões poluentes emitidas durante a etapa de cozimento do material de cerâmica decorada.

Do ponto de vista toxicológico, são particularmente preferidas as tintas de acordo com a presente invenção compreendendo menos que 1% em peso de HF. No entanto, qualquer presença de HF pode ser eliminada por desgaseificação, bem como por adição de carbonato básico de zircônio de acordo com a quantidade de HF.

Tintas preferidas de acordo com a invenção compreendem fluorozirconatos como ânion de fluorometalato e têm um conteúdo de zircônio, expressado como zircônio elementar, desde 0,265 até 27,8% em peso, preferivelmente desde 1,3 até 25,5% em peso, mais preferivelmente desde 6,0 até 20,0% em peso, particularmente preferivelmente desde 8,0 até 18,0% em peso.

As tintas de acordo com a presente invenção são preferidas mais que as suspensões porque o uso de tintas resulta em problemas de aplicação eliminados, por exemplo, o entupimento das serigrafias ou rolos e na possibilidade de usar técnicas de aplicação avançadas, tais como impressão por jato de tinta.

De acordo com uma modalidade menos preferida, as tintas da presente invenção podem também compreender, além

dos sais ou complexos da presente invenção, quantidades modestas de ligas brancas conhecidas, por exemplo, complexos orgânicos adicionais de zircônio ou estanho ou cério ou zinco, em que, por causa da pequena quantidade
5 adicionada, nenhuma precipitação é formada nas tintas assim modificadas e logo ditas tintas modificadas ainda resolvem o problema técnico identificado acima.

Em uma modalidade, que é alternativa a e menos preferida que as tintas, é possível formular as composições
10 corantes líquidas da presente invenção em suspensão corante, em que os sais e/ou complexos estão presentes parcialmente dissolvidos no líquido usado e parcialmente em forma sólida suspendida. Dentro da presente invenção, o termo "suspensões corantes" se refere a suspensões em que
15 pelo menos 20% em peso, preferivelmente pelo menos 33% em peso da quantidade total de sais e/ou complexos está dissolvida, enquanto que o resto está suspendido. Preferivelmente, a suspensão corante da presente invenção compreende sais e/ou complexos formados exclusivamente por
20 um ou mais ânions de fluorometalato (a) tal como descrito acima e cátions (b3), isto é, amônio, e o líquido usado para obter a suspensão é selecionado do grupo que consiste em água, líquidos imiscíveis em água e misturas dos mesmos. Usando as suspensões corantes como definido na presente
25 invenção, se torna possível executar colorações profundas (assim comparáveis àquelas obteníveis com as tintas), pré-e/ou pós-tratamento, antes e/ou depois da aplicação da suspensão corante sobre o artigo de cerâmica manufaturado para solubilizar e então levar em profundidade, no momento
30 e/ou depois da deposição sobre o ladrilho, pelo menos uma parte dos sólidos da suspensão. Como agente de pré- ou pós-

tratamento, o mesmo líquido usado para a preparação da suspensão, ou qualquer solvente, pode ser usado.

Além disso, as suspensões da presente invenção mostram melhoras inesperadas sobre a suspensão aquosa conhecida de pigmentos de cerâmica branca, concretamente de penetração nos artigos de cerâmica manufaturados assim sendo usáveis não somente para aplicações em superfícies, mas também para aplicações em que a superfície será trabalhada (por exemplo, desgastada ou parcialmente seccionada) subsequente-mente.

Está claro que as composições corantes líquidas da presente invenção, se sendo tintas ou suspensões, além dos componentes listados acima também podem compreender quantidades efetivas de:

- agentes espessantes conhecidos, sejam eles orgânicos como, por exemplo, glicomananas modificadas, amidos e derivados de amido modificado, celulose e derivados de celulose modificada ou inorgânicos como, por exemplo, argilas, bentonas, silicatos, derivados de sílica modificada, etc; e/ou

-substâncias de co-operação adicionais que modificam ou estabilizam algumas características físicas tais como força iônica, viscosidade, tensão superficial, a visibilidade da aplicação, ou outras, para otimizar a aplicabilidade das composições corantes de acordo com a presente invenção.

O processo para decorar artigos de cerâmica com as composições corantes líquidas de acordo com a presente invenção vincula a aplicação antes do cozimento de ditas composições corantes líquidas sobre um artigo de cerâmica cru ou parcialmente cozido. Com o processo da invenção é

possível tanto colorir de branco artigos de cerâmica como descolorir artigos de cerâmica colorida. As composições corantes líquidas de acordo com a invenção também podem ser usadas para a decoração do assim chamado corpo de cerâmica

5 "malmiscelato". O termo "malmiscelato" (pobremente misturado) indica artigos de cerâmica constituídos por múltiplas misturas tendo composição diferente, ditas misturas não sendo completamente misturadas.

Em particular, ditos processos compreendem as

10 seguintes etapas operativas:

- a) preparar um artigo de cerâmica cru ou parcialmente cozido a ser decorado,
 - a1) pré-tratamento opcional,
- b) tratar o artigo de cerâmica com a composição corante
- 15 líquida de acordo com a presente invenção sobre a superfície de ditos artigos de cerâmica,
 - b1) pós-tratamento opcional,
 - b2) secagem e/ou equilíbrio opcional
- c) cozer o artigo de cerâmica obtido de acordo com as
- 20 etapas anteriores a uma temperatura de pelo menos 940°C, preferivelmente usando os mesmos parâmetros de cozimento usáveis para cozer o mesmo artigo de cerâmica não tratado e uma temperatura de cozimento que varia desde +20° até -20°C com respeito à
- 25 temperatura de cozimento usáveis para cozer o mesmo artigo de cerâmica não tratado.

O processo de acordo com a invenção pode ser levado a cabo sobre ou artigos de cerâmica vidrada ou não vidrada; sendo preferido o processo em que ditos artigos de cerâmica

30 são ladrilhos de cerâmica não vidrada. Exemplos não limitativos de alguns tipos de artigos de cerâmica

preferidos que podem ser decorados com as composições corantes líquidas de acordo com a invenção são corpos verdes obtidos pressionando misturas de cerâmica atomizada crua para grês de porcelana, suportes obtidos por extrusão, 5 suportes em camadas, etc.

Especialmente sobre superfícies de cerâmica não vidrada, a profundidade de penetração das composições corantes líquidas é influenciada pela quantidade das composições corantes líquidas aplicadas, bem como pelas 10 etapas de pré- e/ou pós-tratamento opcionalmente levadas a cabo. A possibilidade de modular a profundidade de penetração não somente por meio das quantidades aplicadas, mas também por meio de pré- e/ou pós-tratamentos, permite poupar composição corante líquida. As tintas geralmente 15 requerem pré- e/ou pós-tratamentos menos pronunciados do que as suspensões. Ditos tratamentos podem ser levados a cabo com água ou com soluções aquosas de ácidos mono- ou policarboxílicos. Preferivelmente, ditos ácidos mono- ou policarboxílicos contêm de 1 a 10 átomos de carbono, com 20 possivelmente desde 1 até 5 substituintes oxidrilas, amínicos ou tiólicos na cadeia alifática, ditos ácidos mono- ou policarboxílicos sendo possivelmente parcialmente ou completamente salificados com amônio, aminas, metais alcalinos e/ou metais alcalino-terrosos. Normalmente, até 25 300 g/m² de solução de pré-tratamento ou pós-tratamento, ou ambas, são aplicadas. Preferivelmente, os tratamentos em questão são levados a cabo por pulverização ou aplicações com disco de pulverização. Soluções de pós-tratamento podem também, ou exclusivamente, conter halogenatos, por exemplo, 30 cloreto de sódio.

Em relação às técnicas para tratar os artigos de cerâmica com as composições corantes líquidas de acordo com a presente invenção, técnicas convencionais bem como - no caso das tintas - técnicas avançadas podem ser usadas. No
5 caso de composições corantes líquidas formuladas como tintas, as técnicas preferidas para tratar os artigos de cerâmica vidrada ou não vidrada, sejam elas cruas ou parcialmente cozidas, são impressão de serigrafia, pulverização ou disco de pulverização, impressão com rolos
10 de silício, tampografia ou impressão por talhe doce, impressão por jato de tinta, sendo particularmente preferida a impressão por jato de tinta.

Em relação ao invés das técnicas para aplicar as suspensões corantes de acordo com a presente invenção, elas
15 podem ser igualmente aplicadas sobre artigos de cerâmica crua ou parcialmente cozida, vidrada ou não, com as técnicas convencionais, exceto impressão por jato de tinta. Algumas destas técnicas, até o ponto ao qual elas são suscetíveis a formação de resíduos sólidos que derivam de
20 suspensões, requerem, no entanto, limpezas muito freqüentes dos dispositivos de aplicação usados e, portanto elas são menos preferidas que as técnicas menos suscetíveis. O processo para decorar artigos de cerâmica de acordo com a presente invenção é vantajoso se o produto obtenível é um
25 ladrilho de grês de porcelana. O processo de acordo com a invenção é particularmente vantajoso se ditos ladrilhos têm que passar por tratamentos de superfície depois do cozimento tais como polimento, esmerilhamento, alisamento e/ou escovação.

30 Neste último caso, o técnico no assunto é capaz de definir a técnica de aplicação mais adequada a ser usada de

acordo com o produto final a ser obtido e de otimizar os pré- e/ou pós-tratamentos necessários. Por exemplo, usando as tintas da presente invenção, se é para ser obtido um produto acetinado acabado, o técnico no assunto pode
5 empregar serigrafias desde 36 até 61 fios/cm ou rolos de impressão por talhe doce XD ou 03 (sistema Rotocolor®). Se um produto polido é para ser obtido, o técnico no assunto pode usar serigrafias 10 ou 21 fios/cm, ou rolos de impressão por talhe doce 05 ou "moldes".

10 Quando a etapa (b) do processo da invenção é levada a cabo por meio de pulverização ou disco de pulverização, impressão por serigrafia, tampografia impressão por talhe doce ou impressão de rolo de silício a quantidade de composição corante líquida aplicada por área de superfície
15 assegura a aplicação de pelo menos 8 g/m², preferivelmente de 8-130 g/m², mais preferivelmente de 10-100 g/m², de Zr (expressado como zircônio elementar).

De interesse são os processos de acordo com a invenção em que a etapa (b) é levada a cabo usando um dispositivo de
20 impressão por jato de tinta que explora o conceito de impressão de quatro cores usando, em lugar do corante preto, um corante branco. Em uma impressão de quatro cores convencional, o corante preto é usado para fazer as cores obteníveis com a impressão de três cores (vermelho-amarelo
25 -azul) mais escuras, enquanto que o sistema de impressão de quatro cores usando corantes brancos, o branco pode ser usado para fazer a coloração obtenível em impressão de três cores mais claras e mais brilhantes, exaltando assim sua percepção. Alternativamente, um corante branco pode ser
30 usado junto com as 4 cores básicas (ciano -magenta -amarelo -preto) para obter impressão de cinco cores.

De acordo com uma modalidade peculiar, a etapa (b) do processo da invenção pode ser levada a cabo em duas etapas: em primeiro lugar tratar uniformemente, por exemplo, por pulverização, o artigo de cerâmica manufaturada com a
5 composição corante líquida da invenção, preferivelmente com composições corantes líquidas compreendendo $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ como íon fluorometalato e subsequente aplicar soluções corantes conhecidas, preferivelmente tintas, por exemplo, tintas comerciais normalmente usadas para impressão por
10 jato de tinta, sobre a superfície tratada usando um ou mais dispositivos apropriados, preferivelmente dispositivos de jato de tinta.

A temperatura de cozimento do artigo de cerâmica nos processos da invenção varia de acordo com o corpo de cerâmica usado e o tipo de produto a ser obtido. Como forma
15 de exemplo não limitante, deve ser reportado que para obter artigos manufaturados de grês de porcelana o cozimento usualmente ocorre ao redor de 1200-1220°C, para monoporosa ao redor de 1060-1100°C, para cozimento simples em
20 substrato vidrado ao redor de 1150-1160°C. Para produtos cozimento duplo, o primeiro cozimento é normalmente levado a cabo a 1030-1080°C e o segundo cozimento a temperaturas ligeiramente inferiores que a primeira.

Os processos de acordo com a presente invenção
25 compreendem uma etapa de cozimento do artigo de cerâmica manufaturada que é marginalmente modificado, preferivelmente não modificado, com respeito ao ciclo de cozimento padrão usável para cozer o mesmo artigo manufaturado não decorado de acordo com a invenção,
30 concretamente a temperatura de cozimento no processo da invenção varia desde +20° até -20°C com respeito à

temperatura de cozimento usáveis para cozer o mesmo artigo de cerâmica não tratado. O técnico no assunto, quando implementa a invenção, é capaz de escolher com base no tipo de artigo manufaturado de cerâmica os parâmetros operacionais adequados para cozer, tais como temperatura do forno e tempo de cozimento. Por exemplo, as composições corantes líquidas de acordo com a invenção podem ser convenientemente usadas sobre suportes parcialmente cozidos, contanto que ainda possam absorver líquidos; neste caso, para o desenvolvimento de cor o artigo manufaturado decorado terá que ser cozido de novo a uma temperatura que excede 940°C.

Levando a cabo o processo da invenção em que as novas composições corantes líquidas são usadas, novos artigos de cerâmica vidrada ou não vidrada são obteníveis, a superfície de ditos artigos de cerâmica sendo totalmente ou parcialmente decorada, isto é, totalmente ou parcialmente colorida ou descolorida de branco. Em particular, novos artigos de cerâmica feitos de grês de porcelana são obteníveis, a superfície de ditos artigos sendo totalmente ou parcialmente decorada e totalmente ou parcialmente desgastada depois do cozimento, por exemplo, por escovação, polimento, esmerilhamento e/ou alisamento.

As variações de cor desenvolvidas com as composições corantes líquidas de acordo com a presente invenção podem ser medidas usando o sistema CIELab. No espaço colorimétrico $L^*a^*b^*$, L^* indica luminosidade e varia entre 0 e 100 (onde 0 representa preto e 100 branco). No presente caso, a invenção é caracterizada por um aumento em L^* , portanto por um ΔL^* positivo, portanto por um aumento no grau de branco ou em luminosidade.

$$\Delta L^* = L^*(\text{amostra}) - L^*(\text{std}).$$

onde $L^*(\text{std})$ é o valor de L^* do artigo de cerâmica não tratado (não colorido ou não descolorido).

Parte experimental

5 Todos os exemplos que seguem, quando não expressamente indicado, foram realizados usando ladrilhos verdes para grês de porcelana. A etapa de cozimento foi levada a cabo em um forno industrial que tem um ciclo de cozimento adequado para o corpo de cerâmica usado. Alguns espécimes
10 foram alisados depois da etapa de cozimento com roda de diamante até uma profundidade de aproximadamente 0,6 mm.

As medições de cor foram realizadas de acordo com o sistema $L^*a^*b^*$, usando um colorímetro Dr. Lange Model Spectrapen (LZM224 - Padrão N°. 1009).

15 Composições usadas:

- A. (Comparativa.) Solução aquosa comercial contendo 45% de ácido hexafluorozircônico (CAS 12021-95-3) contendo no máximo 2% de HF.
- 20 B. (Invenção.) Solução aquosa de hexafluorozirconato de estanho. Concentrações de Zr e Sn de 13,26% em peso e 17,26% em peso respectivamente, expressadas como metais elementares. A solução foi obtida adicionando a 66,67 g da solução A (0,1455 moles) 19,6 g de SnO (0,1455 moles) e agitando por 60 minutos, ou até a
25 completa dissolução. A solução foi então diluída a 100 g com água.
- 30 C. (Invenção) Solução de hexafluorozirconato de 2-hidroxietanoamônio, concentração de Zr 15,3% em peso, obtida adicionando a 76,92 g da solução A (0,168 moles) 22,8 g de uma solução de água a 90% de 2-etanolamina (0,336 moles) e agitando por 60 minutos,

ou até a completa dissolução. A solução é então diluída até 100 g com água. O 2-hidroxietanamônio hexafluorozirconato é um produto líquido viscoso com Zr = 27,8% em peso. Diluindo com água, todas as concentrações abaixo, pode ser obtido 27,8%. O produto como tal apresenta elevados tempos de absorção. Tornam-se aceitáveis diluindo com água até ter uma concentração de Zr = 19,1% em peso.

C1. (Invenção.) Solução C concentrada até ter Zr = 19,1%.

C2. (Invenção.) Solução C concentrada até ter Zr = 25,5%.

D. (Invenção.) Solução de hexafluorozirconato de zinco, Zr = 13,2% em peso, Zn = 9,5% em peso expressados como metais elementares. A solução foi obtida adicionando até 100 g de solução A 17,9 g de óxido de zinco a 99% e agitando por 60 minutos, ou até a completa dissolução. A solução é então diluída até 150 g com água.

E. (Comparativa.) Solução de glicolato de amônio e zircônio contendo 14,8% em peso de Zr expressado como metal elementar. 50 g de carbonato básico de zircônio (40% ZrO_2) foram adicionados a 75° a 52,9 g de ácido de glicólico a 70% em água. A mistura foi então aquecida até 70-80° por 6/8 horas. Após esfriar, uma solução aquosa de amônia a 30% foi adicionada para neutralizar até pH = 7; a solução foi então diluída com água até 100 g.

F. (Comparativa.) Solução de oxicloreto de zircônio contendo 18% em peso de Zr expressado como metal elementar.

G. (Comparativa.) Solução de acetato de zinco contendo 8% em peso de Zn expressado como metal elementar de acordo com o documento DE 19910484.

H. (Comparativa) Solução de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), zinco e amônio contendo 10% em peso de Zn expressado como metal elementar de acordo com o documento DE 19910484, estabilizada com amônia.

I. (Invenção.) Suspensão baseada na solução aquosa saturada de hexafluorozirconato de amônio, contendo aproximadamente 15% em peso de hexafluorozirconato de amônio solubilizado, igual a aproximadamente 5,67% em peso de zircônio em forma solúvel em água e 21% em peso de hexafluorozirconato de amônio sólido para um conteúdo total de aproximadamente 14% em peso de Zr.

J. (Comparativa.) Solução aquosa de nitrato de cério a 24,3% em peso de cério.

Corpos de cerâmica usados

Os testes foram realizados sobre corpos verdes obtidos por pressão dos corpos de cerâmica tendo a seguinte composição média:

- CI W03, comercializado por Cooperativa Ceramica d'Imola: 67-68% de SiO_2 ; 16,8-17,4% de Al_2O_3 ; 0,3-0,4% de Fe_2O_3 ; 0,3-0,4% de TiO_2 ; 4,5-5% de Na_2O ; 1,1-1,6% de K_2O ; 0,15-0,2% de MgO ; 0,5-0,6% de CaO ; 4,5-5,2% de ZrO_2 ; 2,5-3,5% de L.O.I.;

- CI Branco, comercializado por Cooperativa Imola: 71-72% de SiO_2 ; 15,2-16,2% de Al_2O_3 ; 0,4-0,5% de Fe_2O_3 ; 0,35-0,45% de TiO_2 ; 3,5-4,5% de Na_2O ; 1,6-2,4% de K_2O ; 0,1-0,15% de MgO ; 0,68-0,76% de CaO ; 1,5-2% de ZrO_2 ; 2,5-3,5% de L.O.I.;

• Meta verde [*Meta green*] Código 9250 atomizado para grês de porcelana fina verde comercializado por Meta SpA: 66,5-67,5% de SiO_2 ; 20,3-21,3% de Al_2O_3 ; 0,4-0,5% de Fe_2O_3 ; 0,1-0,2% de TiO_2 ; 1-1,5% de CaO ; 0,3-0,8% de MgO ; 1,2-1,8% de K_2O ; 4,5-5,5% de Na_2O ; 0,5-0,8% de pigmento de cromo; 3-4% de L.O.I;

• Meta bege Código 9380 atomizado para grês de porcelana fina bege comercializado por Meta SpA: 66,5-67,5% de SiO_2 ; 20,3-21,3% de Al_2O_3 ; 0,4-0,5% de Fe_2O_3 ; 0,1-0,2% de TiO_2 ; 1-1,5% de CaO ; 0,3-0,8% de MgO ; 1,2-1,8% de K_2O ; 4,5-5,5% de Na_2O ; 0,2-0-4% de pigmento rosa; 0,1-0,2% de pigmento amarelo; 3-4% de L.O.I.;

• -Meta preto [*Meta black*] Código 9230 atomizado para grês de porcelana fina preto comercializado por Meta SpA: 66,5-67,5% de SiO_2 ; 20,3-21,3% de Al_2O_3 ; 0,4-0,5% de Fe_2O_3 ; 0,1-0,2% de TiO_2 ; 1-1,5% de CaO ; 0,3-0,8% de MgO ; 1,2-1,8% de K_2O ; 4,5-5,5% de Na_2O ; 1,2-2,2% de pigmento preto; 3-4% de L.O.I..

Meta SUPERWHITE Código 9150, atomizado para grês de porcelana fina comercializado por Meta SpA: 67-72% de SiO_2 ; 16-20% de Al_2O_3 ; 0,2-0,7% de Fe_2O_3 ; 0,3-0,6% de TiO_2 ; 0,3-0,6% de CaO ; 0,2-0,4% de MgO ; 1-2% de K_2O ; 4-5% de Na_2O ; 3-5% de $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$; traços de C; traços de S.

L.O.I. = *Loss on ignition* [perda por ignição]-considerado a ser umidade e matéria orgânica.

Nos exemplos que seguem, os ladrilhos obtidos dos corpos de cerâmica comercializado por Meta SpA foram cozidos com ciclo de cozimento "Meta" de 55 minutos (frio-frio) a uma temperatura máxima de 1.215°C e alisados, quando proporcionados. Os ladrilhos obtidos dos corpos

verdes comercializados por Cooperativa Ceramica d'Imola foram cozidos com ciclo de cozimento "CI" de 50 minutos (frio-frio) a uma temperatura máxima de 1.215°C e alisados, quando proporcionados. A profundidade de alisamento nos
5 seguintes exemplos foi 0,6 mm, a menos que de outra forma indicado.

Exemplo 1:

*Testes de gota de composições de acordo com a invenção e de composições comparativas sobre "branco" e misturas
10 coloridas.*

Algumas das composições descritas acima de A a J foram diluídas com água, antes da aplicação. Nestes casos, a razão composição corante/água é indicada nas seguintes Tabelas 1 e 2.

15 As composições corantes foram aplicadas sobre a superfície dos corpos verdes depositando duas gotas dos mesmos (igual a 400-500 g/m²) por meio de uma garrafa conta-gotas.

O L*(amostra) de todos os testes de alisados foi
20 registrado. A Tabela 1 mostra os valores de ΔL^* . Os valores de L*(std) dos suportes alisados como tal (não tratados) foram:

	L*
META VERDE	49,87
META BEGE	70,01
CI BRANCO	76,30
CI W03	83,08
META PRETO	31,35

O acrônimo **Bno** na tabela abaixo indica branco não uniforme, nenhum registro foi feito.

25 **Tabela 1**

Código da composição	Meta verde	Meta bege	CI branco	CI W03	Meta preto
	ΔL^*				
B.	7,968	3,629	3,761	2,43	8,932
B 50/H2O 50	2,316	-0,631	1,98	1,683	1,642
B 40/H2O 60	2,97	0,912	1,308	1,271	1,572
E	Bno	Bno	4,787	2,768	1,96
E 50/H2O 50	0,946	0,566	0,938	0,913	1,265
E 40/H2O 60	1,074	0,448	0,729	0,694	1,111
J	1,421	-0,085	0,348	-0,63	3,171
J 50/H2O 50	-1,812	-1,474	-0,36	-0,24	-0,948
J 40/H2O 60	-1,333	-1,452	-0,379	-0,304	-0,803
F	6,863	3,232	4,5	3,791	1,745
F 50/H2O 50	4,944	1,764	2,959	2,662	1,831
F 40/H2O 60	4,663	2,62	2,873	2,045	0,754
D	9,021	3,336	2,382	2,015	11,656
D 50/H2O 50	0,192	-1,076	1,118	0,991	0,618
D 40/H2O 60	0	-1,343	0,867	0,83	-0,635
G	-0,325	-1,401	-1,57	-0,82	-0,14
G 50/H2O 50	-0,125	-1,003	-0,87	-0,64	1,484
G 40/H2O 60	-0,325	-0,874	-0,74	-0,44	-0,117
H	3,666	2,334	0,897	-0,608	15,311
H 50/H2O 50	0,012	-0,709	-0,096	-0,716	7,911
H 40/H2O 60	-0,084		-0,749	-0,448	1,572
A	3,537	0,545	7,964	0,311	2,468
A 50/H2O 50	-0,156	-1,22	1,32	1,498	1,441
A 40/H2O 60	-0,568	-1,191	0,879	0,684	0,277
I	1,329	0,35	1,728	0,28	2,067
I 50/H2O 50	-0,998	0,524	1,71	0,752	2,194
I 40/H2O 60	-1,035	-0,134	1,657	0,788	0,185

Para destacar as propriedades das composições corantes líquidas de acordo com a invenção, além dos resultados da Tabela 1, as condições e a aparência da superfície tratada com as gotas, tanto as alisadas como as não alisadas, foram avaliadas. Uma checagem foi feita para detectar a presença de orifícios ou micro-rachaduras sobre a porção decorada. Os ladrilhos foram avaliados somente se $\Delta L^* > 1$. As pontuações determinadas de acordo com o sistema de pontuação abaixo estão reunidas na Tabela 2.

10	Ladrilhos alisados: Sistema de pontuação:
	0 = $\Delta L^* < 1$
	1 = superfície decorada não aceitável, presença de micro-rachaduras ou micro orifícios que poderiam tornar o artigo
15	manufaturado não selável;
	2 = superfície decorada idêntica à superfície não tratada.
	Ladrilhos não alisados: Sistema de pontuação:
20	0 = superfície decorada arruinada, produto não usável por causa da vulnerabilidade para se sujar aumenta drasticamente;
25	1 = superfície decorada áspera ou ligeiramente abaulada;
	2 = superfície decorada idêntica à superfície não
30	tratada.

Tabela 2

condições e aparência da superfície - testes de gota										
Código da composição	Artigo manufaturado alisado					Artigo áspero (não alisado)				Soma das pontuações
	Meta verde	Meta bege	CI branco	CI W03	Meta preto	Meta verde	Meta bege	CI branco	Meta preto	
B	1	2	2	2	1	1	1	1	1	44
B 50/H2O 50	2	0	2	2	2	2	2	2	2	
B 40/H2O 60	2	0	2	2	2	2	2	2	2	
E	1	0	1	1	1	1	0	2	1	24
E 50/H2O 50	1	0	0	0	1	1	2	2	1	
E 40/H2O 60	1	0	0	0	1	1	2	2	1	
J	2	0	0	0	2	1	1	2	2	18
J 50/H2O 50	0	0	0	0	0	1	1	1	1	
J 40/H2O 60	0	0	0	0	0	1	1	1	1	
F	1	1	1	1	1	0	0	0	0	16
F 50/H2O 50	1	1	1	2	1	0	0	0	0	
F 40/H2O 60	1	1	1	2	0	0	0	0	0	
D	1	2	2	2	1	1	2	2	1	32
D 50/H2O 50	2	0	2	0	0	2	2	1	1	
D 40/H2O 60	2	0	0	0	0	2	2	1	1	
G	0	0	0	0	0	1	0	1	1	11
G 50/H2O 50	0	0	0	0	2	1	0	1	1	
G 40/H2O 60	0	0	0	0	0	1	0	1	1	
H	2	2	0	0	1	1	0	1	1	18
H 50/H2O 50	0	0	0	0	2	1	0	1	1	
H 40/H2O 60	0	0	0	0	1	1	1	1	1	
A	1	0	1	0	1	0	0	0	1	17
A 50/H2O 50	0	0	1	2	2	1	1	0	1	
A 40/H2O	0	0	0	0	0	1	2	0	2	

condições e aparência da superfície - testes de gota										
Código da composição	Artigo manufaturado alisado					Artigo áspero (não alisado)				Soma das pontuações
	Meta verde	Meta bege	CI branco	CI W03	Meta preto	Meta verde	Meta bege	CI branco	Meta preto	
60										
I	1	0	2	0	2	2	1	2	1	31
I 50/H2O 50	0	0	2	0	1	2	2	2	2	
I 40/H2O 60	0	0	1	0	0	2	2	2	2	

Como é prontamente aparente, os derivados de ácido hexafluorozircônico, B, D, I, renderam os melhores resultados. Deveria ser notado que I, embora seja uma suspensão, rende resultados equivalentes àqueles obteníveis com tintas. Apesar da composição I ser igualmente efetiva, esta é entretanto menos preferida porque, sendo uma suspensão, esta apresenta os problemas descritos acima e destacados nos testes de aplicação que seguem.

Exemplo 2:

10 *Comparação de aplicação entre composições B (tinta) e I (suspensão corante) de acordo com a presente invenção.*

A técnica de aplicação mais comumente usada até o momento é a técnica com rolo de impressão por talhe doce. Esta técnica consiste em entalhar orifícios bem pequenos sobre o rolo de silicone. O rolo de silicone gira ao redor de seu eixo e, graças a uma bem leve ação de impulso lateral de uma lâmina (lâmina raspadora) sobre a cor que é continuamente carregada, os orifícios são preenchidos com cor. O rolo, continuando sua revolução, entra em contato com o ladrilho que é transportado sobre um transportador na mesma velocidade que o rolo; os orifícios preenchidos com cor em contato com o ladrilho são esvaziados, depositando a cor com extrema precisão. Em vista dos princípios da

técnica, a importância da constância do peso depositado é prontamente entendível. Se o peso depositado diminui com o tempo, são os chamados "tons" que reduzem o valor de produção, se não a completa ausência de decoração, especialmente quando ladrilhos de decoração que requerem uma remoção das camadas superficial (alisadas).

Para verificar o desempenho de aplicação, duas composições corantes líquidas foram aplicadas com um rolo de impressão por talhe doce, entalhe GS 42 14°, Sistema S5, sobre ladrilhos frios. O rolo tinha uma área de superfície de 20x25 cm, 100% entalhe. A velocidade da esteira foi 20 m/min, pressão da raspadora 3,2. 100 ladrilhos, 40x40 cm, foram decorados, 2,5 minutos de aplicação. O ladrilho nº. 1 e nº. 100 foram pesados antes e após aplicação e a diferença de peso, representando a quantidade de cor depositada, é indicada na Tabela 3.

A solução B aplicada após espessamento tinha uma viscosidade, medida com viscosímetro de Ford orifício 4, de 18".

A suspensão I foi usada como tal devido a sua alta viscosidade (não medível com viscosímetro de Ford orifício 4).

Tabela 3

Código da composição	Peso dep. no 1º ladrilho	Peso dep. no 100º ladrilho
B	3,3 g	3,3 g
I	2,9 g	2,4 g

A suspensão I apresentou problemas de uma queda no peso depositado. A queda no peso depositado pode ser atribuída ao entupimento progressivo do orifício por causa da parte sólida da suspensão. Além do defeito de

progressivamente reduzir o depósito, que leva frequentemente a interrupção da produção para desmontar e limpar o rolo, a suspensão I também apresenta o problema de ação abrasiva da parte sólida da suspensão sobre o rolo quando este passa sob a lâmina raspadora, que drasticamente reduz a vida útil do rolo em si.

Exemplo 3:

Testes de serigrafia de composições de acordo com a invenção e de composições comparativas sobre corpos de cerâmica não coloridos.

Todos os testes de serigrafia, usando telas de 10 e 21 fios/cm, foram conduzidos sobre corpos verdes obtidos por pressão do corpo de cerâmica Meta SUPERWHITE. Todas as composições corantes líquidas foram espessadas com espessante conhecido na técnica tal como descrito acima. O pós-tratamento usado (PST) foi uma solução aquosa de sal trissódico anidro de ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico a 3,5% em peso. Duas quantidades de pós-tratamento foram testadas, 200 e 300 g/m². Os ladrilhos decorados, após pós-tratamento e secagem em forno a 60°C por 30 minutos, foram cozidos com ciclo de cozimento "Meta".

De todos os testes, de alisados e ásperos, o valor de L*(amostra) foi registrado. Os seguintes dados são reunidos na Tabela 4:

ΔL^* : Quando não houve variação de cor ou L*(amostra) não pôde ser medido porque a superfície foi muito comprometida, ou por causa de um resíduo de superfície considerável, um ΔL^* de 0 foi considerado.

O valor de $L^*(std)$ da área não decorada foi 76,8.

Rachaduras/Orifícios: A presença de rachaduras ou orifícios dentro da área decorada e a presença de rachaduras na borda da decoração foi checada e avaliada de acordo com o seguinte sistema de classificação:

NÃO = não danificada

SIM = presença de orifícios ou rachaduras.

Avaliação global: Figura representando a soma das pontuações determinadas para os testes.

Sistema de pontuação:

$\Delta L^* < 0,5$: nenhuma pontuação - a avaliação é levada a cabo somente se ΔL^* fosse pelo menos 0,5. Foi decidido abaixar os critérios com respeito aos testes de gota do Exemplo 1 porque a quantidade de material depositada pela impressão por serigrafia é de longe a menor, 400 cm³/m² para gotas, 250 cm³/m² para telas de 10 fios/cm, 120 cm³/m² para telas de 21 fios/cm;

NÃO = 2 SIM = -2

Tabela 4

Compo sição usada		Artigo manufaturado alisado				Artigo manufaturado áspero				Resul tados da avali ação
		PST 200 g/m²		PST 300 g/m²		PST 200 g/m²		PST 300 g/m²		
	Nº de fios/cm	10	21	10	21	10	21	10	21	
B	ΔL*	0,8	0,6	1,6	0,5	5,3	3,4	5,2	2,4	32

	Rachaduras ou orifícios internos	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	
	Rachaduras na borda	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	
D	ΔL^*	0,8	0	0,9	2,6	2,9	3,5	2,5	0	24
	Rachaduras ou orifícios internos	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	
	Rachaduras na borda	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	
C	ΔL^*	3	0,4	3,7	0,5	1,9	0,7	1,9	0,7	28
	Rachaduras ou orifícios internos	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	
	Rachaduras na borda	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não	
F	ΔL^*	0	0	0	0	0	2,8	0	3,2	8
	Rachaduras ou orifícios internos	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	
	Rachaduras na borda	Sim	Não	Sim	Não	Não	Não	Não	Não	

Como é prontamente aparente, as composições corantes compreendendo fluorozirconatos (B, D, C) rendem os melhores resultados.

Exemplo 4:

5 *Testes de gota de composições de acordo com a invenção sobre artigos manufaturados alisados*

Tal como descrito acima, os derivados de ácido hexafluorozircônico podem render tintas com altas

concentrações de Zr, úteis para obter ΔL^* elevado sobre os artigos alisados; alguns exemplos são proporcionados na Tabela 5.

5 As tintas foram aplicadas sobre a superfície de corpo de cerâmica verde depositando duas gotas dos mesmos (igual a 400-500 g/m²) por meio de garrafa conta-gotas. Os ladrilhos foram obtidos partindo do corpo de cerâmica CI Branco e cozido com ciclo de cozimento "CI".

10 Todos os testes foram 0,6-0,7 mm alisados. A Tabela 5 mostra o valor de ΔL^* .

Tabela 5

	L*	ΔL^*
Suporte não decorado	76,4	
Sol. B	79,4	3
Sol. C	78,5	2,1
Sol. C2	86,2	9,8
Sol. C₁	79,4	3

Exemplo 5:

Testes de gota de composições de acordo com a invenção sobre artigo manufaturado áspero.

15 Os derivados de ácido hexafluorozircônico, quando usados para decorar artigos manufaturados que não passaram por remoções de superfície, também podem ser usados em soluções extremamente diluídas tal como demonstrado pelos testes que seguem.

20 Solução B, diluída antes da aplicação a concentrações progressivamente mais baixas, é diferentemente testada por gota (2 gotas) sobre suportes coloridos.

A Tabela 6 mostra o valor de ΔL^* . Valores de L*(std) dos suportes alisados como tal (não tratados) foram:

	L* (std)
META VERDE	76,4
META BEGE	79,4
CI W03	78,5
META PRETO	86,2

Tabela 6

g de composição B diluída até 100 g com água	% em peso de Zr	% em peso de Sn	Meta preto	Meta verde	Meta bege	CI W03
			ΔL^*			
8	1,06	1,381	4	4,6	3,1	0,6
6	0,769	1,036	3,4	4,4	3,3	0,5
4	0,58	0,69	3,7	5,1	2,9	0,4
2	0,265	0,345	2,6	5	1,7	não visível

Exemplo 6:

Testes de composições de acordo com a invenção pulverizadas como base para subsequente aplicação por jato de tinta de outras cores.

As composições da presente invenção, em particular composições compreendendo derivados específicos do ácido hexafluorozircônico podem ser usadas para aumentar o brilho das cores usadas para jato de tinta.

A seguinte Tabela 7 mostra os valores de L* de tintas de jato de tinta depositadas por jatos de tinta sobre suporte de cerâmica crua, não tratado e tratado por pulverização com 50 g/m² de composição B.

O suporte de cerâmica usado é obtido por pressão da mistura COEM STANDARD. O ciclo de cozimento é de 59 minutos (frio-frio) a uma temperatura máxima de 1.215°C.

Tabela 7

	Suporte não tratado	Suporte tratado
Tinta de jato de tinta	L*	L*
	85,4	86,9
Tinta magenta IJP-M28	73,1	75,3
Tinta amarela IPJ-Y28	79,1	82,6
Tinta ciana IPJ-C28	71,6	75,3
Tinta preta IPJ-K28	64,9	69,1

- 5 Como mostrado pelos dados acima, L* de cores de jato de tinta sobre o suporte tratado aumenta por mais de 1 com respeito ao suporte não tratado.

Exemplo 7:

- 10 *Testes de composições de acordo com a invenção, aplicadas em gotas sobre suportes vidrados.*

- A solução D, apropriadamente diluída, foi aplicada sobre um suporte de cozimento duplo de cerâmica vidrado com frita FCE 671, comercializado por Ferro Italia S.r.l. O esmalte foi preparado misturando 800 gramas de frita FCE
 15 671 com 400 g de água; a composição assim obtida foi aplicada por pulverização sobre o suporte em camadas na medida de 1200 g/m². O substrato foi subsequentelemente secado em um forno a 120°C até peso constante. A composição corante líquida D foi aplicada sobre a superfície de
 20 cerâmica depositando duas gotas da mesma com garrafa conta-gotas, igual a 400-500 g/m². Subsequentelemente, o artigo manufaturado decorado foi secado em um forno a 120°C até que o peso fosse constante e foi secado com um ciclo de

cozimento de 60 minutos (frio-frio) a uma temperatura máxima de 1120°C. O valor de $L^*(std)$ do suporte vidrado não decorado foi 86,0.

Tabela 8

Solução usada	$L^*(amostra)$	ΔL^*
Sol D 10 / H2O 90	88,3	2,3

5 **Exemplo 8:**

Composições de acordo com a invenção com fluorozirconatos tendo razão de Zr/F outra que 1:6.

Fluorozirconatos com razão de Zr/F diferente de 1:6 foram preparadas.

10 Composição K - baseada em Sn_2ZrF_8 : obtida adicionando a 10,4 g de SnF_2 Aldrich 6,4 g de ZrF_4 hidratado Aldrich (Zr = 47,7%) e 9 g de água desmineralizada. A composição foi aquecida por banho de água a 40°C. Após 60 minutos, a solubilização está quase completa.

15 Composição L - baseada em Sn_4ZrF_{12} obtida adicionando a 10,4 g de SnF_2 Aldrich 3,2 g de ZrF_4 hidratado Aldrich (Zr = 47,7% em peso) e 5 g de água desmineralizada. A composição foi aquecida por banho de água a 40°C por 60 minutos, então mais 5 gramas de água desmineralizada foram
20 adicionados e a agitação foi continuada a 40°C por mais 60 minutos. As soluções K e L assim obtidas, tal como eram e diluídas, foram subsequentelemente testadas para gota, com os mesmos procedimentos descritos acima, sobre ladrilhos de cerâmica crua obtidos com o corpo de cerâmica CI BRANCO
25 atomizado.

Tabela 9

L* do suporte não decorado	76,0	L* do suporte não decorado	75,7
g de K trazido até 100 g com água	L* medido	g de K trazido até 100 g com água	L* medido
100	82,2	100	79,3
50	78	50	77,3
20	77,5	20	76,7

Exemplo 9:**Composições adicionais de acordo com a invenção**

As composições dos exemplos foram preparadas como se segue e aplicadas sobre ladrilhos de cerâmica não cozidos como revelado no Exemplo 1. Os espécimes de testes de ladrilhos de cerâmica não cozidos foram obtidos por pressão do pó de atomização de "CI WO₃" e "META NERO" tendo a mesma composição de óxido dos corpos de cerâmica descritos acima.

- 10 (9.1) Metilamina
0,109 moles de H₂ZrF₆ (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,218 moles de metilamina (16,9 g de uma solução aquosa a 40% em peso). Concentração de Zr em 14,8% em peso de composição testada.
- 15 (9.2) Dietilamina
0,109 moles de H₂ZrF₆ (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,218 moles de dietilamina líquida (15,95 g). Concentração de Zr em 15,1% em peso de composição testada.
- 20 (9.3) Isopropilamina

0,109 moles de H_2ZrF_6 (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,218 moles de isopropilamina líquida (12,85 g) em presença de 8,9 g de água. Concentração de Zr em composição testada 13,8% em peso de.

5

(9.4) Morfolina

0,109 moles de H_2ZrF_6 (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,218 moles de morfolina líquida (19,0 g) em presença de 15,2 g de água. Concentração de Zr em 11,8% em peso de composição testada.

10

(9.5) Trietanolamina

0,109 moles de H_2ZrF_6 (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,218 moles de trietanolamina (38,3g de uma solução aquosa a 85% em peso). Concentração de Zr em 11,2% em peso de composição testada.

15

(9.6) Glicina

0,109 moles de H_2ZrF_6 (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,218 moles de glicina sólida (16,36 g) em presença de 18,64 g de água. Concentração de Zr em 11,7% em peso de composição testada.

20

(9.7) Hidroxilamina

0,109 moles de H_2ZrF_6 (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,218 moles de hidroxilamina (14,4g de a 50% em peso solução aquosa). Concentração de Zr em 15,4% em peso de composição testada.

25

30 (9.8) Aminoetilpiperazina

0,109 moles de H_2ZrF_6 (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,073 moles de aminoetilpiperazina líquida (9,4 g). Concentração de Zr em 16,7% em peso de composição testada.

5

(9.9) Aminoetilpiperazina (1/1)

0,109 moles de H_2ZrF_6 (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,109 moles de aminoetilpiperazina líquida (14,1 g). Concentração de Zr em 15,5% em peso de composição testada.

10

(9.10) Etanolamina

0,109 moles de H_2ZrF_6 (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,109 moles de 2-etanolamina líquida (7,4g de uma solução aquosa a 90% em peso). Concentração de Zr em 17,3% em peso de composição testada.

15

(9.11) Etano/Metil

0,109 moles de H_2ZrF_6 (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,109 moles de 2-etanolamina líquida (7,4 g de uma solução aquosa a 90% em peso) e 0,109 moles de metilamina líquida (8,45 g de uma solução aquosa a 40% em peso). Concentração de Zr em 15,1% em peso de composição testada.

20

25

(9.12) Hexanodiamina

0,109 moles de H_2ZrF_6 (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,109 moles de 1,6-hexanodiamina sólida (12,7 g). Concentração de Zr em 15,8% em peso de composição testada.

30

(9.13) Etano/Estanho

0,109 moles de H_2ZrF_6 (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,109 moles de etanolamina líquida (7,4 g de uma solução aquosa a 90% em peso) e 0,0545 moles de óxido de estanho sólido (7,34 g). Concentração de Zr em 15,4% em peso de composição testada.

(9.14) Anilina

0,109 moles de H_2ZrF_6 (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,218 moles de anilina líquida (20,3g) em presença de 50,0 g de água. Um sedimento sólido estava presente na composição resultante. Somente o sobrenadante líquido foi usado no teste de cor.

(9.15) Benzilamina

0,109 moles de H_2ZrF_6 (50 g de uma solução aquosa a 45,2% em peso) foram feitos para reagir com 0,218 moles de benzilamina líquida (23,36 g) em presença de 50,0 g de água. Um sedimento sólido estava presente na composição resultante. Somente o sobrenadante líquido foi usado no teste de cor.

Os espécimes de teste foram cozidos de acordo com os ciclos de cozimento de cerâmica apropriados e subsequente alisados.

Os valores de ΔL^* registrados sobre ladrilhos (não alisados) ásperos estão reunidos na Tabela 10. Os valores de referência de $L^*(\text{std})$ de ladrilhos de cerâmica como tal (não tratados com as composições da invenção) foram:

- 83,741 para "CI WO3" e 36,818 para "META NERO" para testes (9.1) a (9.11) e

- 83,104 para "CI W03" e 37,515 para "META NERO" para testes (9.12) a (9.15).

Tabela 10

		C.I. W03	META NERO
(9.1)	Metilamina	1,13	3,15
	Metilamina 50/H ₂ O 50	1,27	2,37
	Metilamina 40/H ₂ O 60	1,32	1,61
(9.2)	Dietilamina	4,02	10,91
	Dietilamina 50/H ₂ O 50	2,33	5,30
	Dietilamina 40/H ₂ O 60	1,77	5,81
(9.3)	Isopropilamina	4,65	9,44
	Isopropilamina 50/H ₂ O 50	3,04	7,52
	Isopropilamina 40/H ₂ O 60	1,95	6,27
(9.4)	Morfolina	1,17	4,78
	Morfolina 50/H ₂ O 50	1,16	2,34
	Morfolina 40/H ₂ O 60	1,14	2,54
(9.5)	Trietanolamina	1,66	/
	Trietanolamina 50/H ₂ O 50	0,83	4,81
	Trietanolamina 40/H ₂ O 60	-0,17	4,89
(9.6)	Glicina	2,86	4,84
	Glicina 50/H ₂ O 50	1,60	2,63
	Glicina 40/H ₂ O 60	1,51	2,51
(9.7)	Hidroxilamina	3,98	10,55
	Hidroxilamina 50/H ₂ O 50	2,09	6,08
	Hidroxilamina 40/H ₂ O 60	1,97	5,67

(9.8)	Aminoetilpiperazina	3,19	9,71
	Aminoetilpiperazina 50/H ₂ O 50	1,81	4,37
	Aminoetilpiperazina 40/H ₂ O 60	1,37	3,64
(9.9)	Aminoetilpiperazina (1/1)	4,69	11,52
	Aminoetilpiperazina 50/H ₂ O 50	1,43	2,36
	Aminoetilpiperazina 40/H ₂ O 60	0,70	2,41
(9.10)	Etanolamina	6,54	15,46
	Etanolamina 50/H ₂ O 50	4,01	7,10
	Etanolamina 40/H ₂ O 60	3,68	7,11
(9.11)	Etan/Metil	0,89	3,21
	Etano/Metil 50/H ₂ O 50	1,40	2,74
	Etano/Metil 40/H ₂ O 60	1,14	1,87
(9.12)	Hexanodiamina	/	/
	Hexanodiamina 50/H ₂ O 50	1,29	7,27
	Hexanodiamina 40/H ₂ O 60	1,49	5,28
(9.13)	Etano/Estanho	6,20	23,34
	Etano/Estanho 50/H ₂ O 50	1,60	5,17
	Etano/Estanho 40/H ₂ O 60	1,15	1,36
(9.14)	Anilina	3,02	8,70
	Anilina 50/H ₂ O 50	1,98	1,38
	Anilina 40/H ₂ O 60	1,77	1,67
(9.15)	Benzilamina	2,91	11,27
	Benzilamina 50/H ₂ O 50	1,86	5,52
	Benzilamina 40/H ₂ O 60	1,90	4,47

REIVINDICAÇÕES

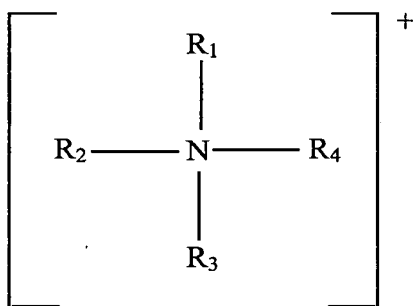
1. Composição corante líquida aplicável antes do cozimento de artigos de cerâmica vidrada ou não vidrada para obter depois do cozimento a decoração de ditos artigos de cerâmica, dita composição **caracterizada pelo** fato de que compreende sais e/ou complexos formados por:

(a) um ou mais ânions fluorometalato com a fórmula $[M_xF_y]^{z-}$ onde x, y e z são coeficientes numéricos e onde x varia desde 1 até 7, y varia desde 2 até 31 e z varia desde 1 até 7, em que F é flúor e em que M é selecionado do grupo que consiste em Zr, Ti, Sn, Al e Sb,

(b) um ou mais cátions selecionados independentemente do grupo que consiste em

(b1) cátions de natureza metálica, cujos óxidos e silicatos correspondentes são brancos ou incolores,

(b2) cátions que têm a fórmula geral:



onde R1 é um radical orgânico, possivelmente substituído, ou uma hidroxila e

R2, R3 e R4 são, independentemente entre si, iguais a H ou a um radical orgânico, possivelmente substituído e

(b3) amônio.

2. Composição corante líquida, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que M é Zr.

3. Composição corante líquida, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizada pelo** fato de que a razão
5 Zr:F varia desde 1:4 até 1:12.

4. Composição corante líquida, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 3, **caracterizada pelo** fato de que o componente (b1) é um grupo que consiste em Al, Sb, Ce, Sn, Zn, Ca, Li, Na, K, Mg, Sr, Ba, Hf, Sc, Y, Lu, Ga,
10 As, Se e Te.

5. Composição corante líquida, de acordo com a reivindicação 2, em que dita composição compreende pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste em
15 $K_2Zn(ZrF_6)_2$, $Zn(ZrF_6)5H_2O$, $Na_4(ZrF_8)$, $Ba(ZrF_4)$, $Mg(ZrF_6)$,
 $Mg(ZrF_6)6H_2O$, $Zn_2(ZrF_8)12H_2O$, $BaNa(ZrF_7)$, $Ba_2(Zr_2F_{12})$,
 $Zn(ZrF_6)6H_2O$, $Zn(ZrF_6)$, $Ba_3(ZrF_{10})$, $Na_5(Zr_2F_{13})$, $Ba(ZrF_6)$,
 $Na_7Zr_6F_{31}$, $BaZr_2F_{10}$, $BaNaZr_2F_{11}$, $KSnZrF_7$, $YZrF_7$, YZr_3F_{15} ,
 $BaZr_3F_{14}$, $BaZr_2F_{10}$, $NaZrF_5$, $CeZr_2F_{11}$, $LuZr_3F_{15}$, $Ba_2Zr_3F_{16}$,
 $Ba_3Zr_2F_{14}$, $Na_3Zr_2F_{11}$, Na_2ZrF_6 , $KNaZrF_6$, $Al_2(ZrF_6)_3$, Na_3ZrF_7 ,
20 $Zn_6ZrF_6X6H_2O$, $K_3Na_2(ZrF_5)_5$, $(K_2ZnZrF_6)6H_2O$, $NaZnZr_2F_{11}$,
 $(ZnZr_2F_{10})7H_2O$, $CeKZr_2F_{12}$, $BaLiZr_2F_{11}$, $Na_3Zr_4F_{19}$, Ba_2Zr_8 ,
 $(ZnZr_2F_{10})H_2O$, $LuKZr_2F_{12}$, $BaHfNaZrF_{11}$, $LuZrF_7$, $(NaZrF_5)H_2O$,
 $Na_7Zr_6F_{31}$, $LiNaZr_4F_{18}$, $K_3Na_3(ZrF_7)_2$, Li_2ZrF_6 , Sn_2ZrF_8 , $SnZrF_6$ e
 Sn_4ZrF_{12} .

25 6. Composição corante líquida, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 4, **caracterizada pelo** fato de que o componente (b2) é um cátion em que pelo menos um entre R1, R2, R3 e R4 é

(i) um radical C_1 - C_{12} alifático linear ou ramificado
30 possivelmente proporcionado com

- (ia) substituintes localizados nos grupos terminais ou intermediários da cadeia, selecionados do grupo que consiste em oxidrila, grupos amínicos, imínicos, amídicos, carboxílicos ou radicais R5 orgânicos possivelmente substituídos, e/ou proporcionados com
- (ib) grupos bivalentes -NR₆-, -O- ou -CONH- inseridos na cadeia alifática, e/ou proporcionados com
- (ic) 1-4 duplas e/ou triplas ligações na cadeia,
- ou
- (ii) um radical C₄-C₆ aromático ou cicloalifático possivelmente proporcionado com
- (iia) substituintes localizados nos grupos do ciclo alifático ou aromático, selecionados do grupo que consiste em oxidrila, grupos amínicos, amídicos, carboxílicos ou radicais R5 orgânicos possivelmente substituídos, e/ou proporcionados com
- (iib) grupos bivalentes -NR₆-, -O- ou -CONH- inseridos no ciclo alifático, e/ou proporcionados com
- (iic) ligações duplas 1-2,
- ou
- (iii) R1 e R2 juntos são um radical C₄-C₆ bivalente constituindo um ciclo aromático ou alifático compreendendo nitrogênio, possivelmente proporcionado com
- (iiia) substituintes localizados nos grupos do ciclo alifático ou aromático, selecionados do grupo que consiste em oxidrila, grupos amínicos,

amídicos, carboxílicos ou radicais R5 orgânicos
possivelmente substituídos,

e/ou proporcionados com

(iiib) grupos bivalentes -NR6-, -O- inseridos no
ciclo aromático ou alifático,

e/ou proporcionados com

(iiic) ligações duplas 1-2,

em que R6 é um radical orgânico ou é H.

7. Composição corante líquida, de acordo com a
reivindicação 6, **caracterizada pelo** fato de que os radicais
orgânicos lineares do tipo (ia/b) são selecionados do grupo
que consiste em

-CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂,

-CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂,

-CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂,

-CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂NH₂.

8. Composição corante líquida, de acordo com a
reivindicação 6, **caracterizada pelo** fato de que (b2) é um
grupo que consiste em hidroxilamônio, metilamônio,
etilamônio, propilamônio, dimetilamônio, dietilamônio,
dipropilamônio, trimetilamônio, trietilamônio,
tripropilamônio, 2-etanolamônio, dietanolamônio,
trietanolamônio, isopropilamônio, diisopropilamônio,
triisopropilamônio, n-butilamônio, isobutilamônio, sec-
butilamônio, terc-butilamônio, ciclohexilamônio,
benzilamônio, alfa-feniletilamônio, beta-feniletilamônio,
difenilamônio, trifenilamônio, fenilamônio, dibenzilamônio,
aminoetilenamônio, aminopropilenamônio, aminohexametilen-
amônio, piperazônio, metilpiperazônio, etilpiperazônio, 2-
aminoetilpiperazônio, morfolinônio, piridínio, bis-2-
aminoetilamônio, bis-2-aminopropilamônio, propanolamônio,

di-propanolamônio, tris-propanolamônio, hidroxil-etil-piperazônio, hidroxil-propil-piperazônio, di-butilamônio, di-ciclohexilamônio, N,N'-dimetilpiperazônio, N-metilmorfolinônio, piperidônio, N-metilpiperidônio, N,N'-di-(2-hidroxietil)piperazônio, N-metil hidroxietil-piperazônio, N,N'-di-(2-hidroxi-propil)-piperazônio, N-metil-2-hidroxi-propilpiperazônio, N,N'-1,2-etandiilbis[N-(carboximetil)]-glicinônio, N,N-bis[2-[bis(carboximetil)-amino]etil]-glicinônio, N,N-bis(carboximetil)-glicinônio, N-(carboximetil)-glicinônio, N-[2-[bis(carboximetil)-amino]etil]-N-(2-hidroxietil)-glicinônio, ácido α,α' -(1,2-etandiildiimino)bis[2-hidroxil]benzenacético-ônio, ácido α,α' -(1,2-etandiildiimino)bis[2-hidroxil]-4-metilbenzenacético-ônio, ácido α,α' -(1,2-etandiildiimino)bis[2-hidroxil]-5-metilbenzenacético-ônio.

9. Composição corante líquida, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada pelo** fato de que o cátion (b2) é um derivado de arginina, ácido aspártico, ácido glutâmico, glicina, leucina, lisina, prolina, tirosina ou uma mistura dos mesmos.

10. Composição corante líquida, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 9, **caracterizada pelo** fato de que dita composição é uma suspensão corante em que pelo menos 20% em peso da quantidade total de sais e/ou complexos está dissolvida.

11. Composição corante líquida, de acordo com quaisquer das reivindicações 1 a 9, **caracterizada pelo** fato de que dita composição é uma tinta em que os sais e/ou complexos são totalmente solubilizados e em que os cátions (b) são selecionados independentemente entre (b1) e (b2).

12. Tinta, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizada pelo** fato de que dita tinta compreende sais e/ou complexos solúveis em água tal como descrito em quaisquer das reivindicações 1 a 9 e um solvente selecionado entre água, solventes miscíveis em água e misturas dos mesmos.

13. Tinta, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizada pelo** fato de que dita tinta compreende sais e/ou complexos insolúveis em água tal como descrito em quaisquer das reivindicações 1 a 9 e um solvente imiscível em água ou uma mistura entre solventes imiscíveis em água diferentes.

14. Suspensão corante, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizada pelo** fato de que dita suspensão compreende sais e/ou complexos formados exclusivamente por um ou mais ânions de fluorometalato (a) tal como descrito na reivindicação 1 ou 2 e cátions (b3) e em que o líquido é selecionado do grupo que consiste em água, líquidos miscíveis em água e misturas dos mesmos.

15. Processo para a decoração de artigos de cerâmica vidrada ou não vidrada a uma temperatura de cozimento de pelo menos 940°C **caracterizado pelo** fato de que compreende o uso de composições corantes líquidas tal como descrito em quaisquer das reivindicações 1 a 14.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado pelo** fato de que compreende as seguintes etapas:

(a) preparar um artigo de cerâmica cru ou parcialmente cozido a ser decorado,

a1) pré-tratamento opcional,

- (b) tratar o artigo de cerâmica com a composição corante líquida tal como descrito em quaisquer das reivindicações 1 a 14 sobre a superfície de dito artigo de cerâmica,
- 5 b1) pós-tratamento opcional,
- b2) secagem e/ou equilíbrio opcional
- (c) cozer o artigo de cerâmica obtido das etapas anteriores a uma temperatura de pelo menos 940°C.

10 17. Processo, de acordo com as reivindicações 15 e 16, **caracterizado pelo** fato de que a etapa (c) é levada a cabo usando os mesmos parâmetros de cozimento utilizáveis para cozer o mesmo artigo manufaturado de cerâmica não tratado e uma temperatura de cozimento que varia desde +20°

15 até -20°C com respeito à temperatura de cozimento utilizável para cozer o mesmo artigo de cerâmica não tratado.

 18. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações 15 a 17, **caracterizada pelo** fato de que na

20 etapa (b) o artigo de cerâmica é tratado com uma tinta tal como descrito em quaisquer das reivindicações 11 a 13 usando um dispositivo de impressão por jato de tinta.

 19. Processo, de acordo com quaisquer das reivindicações 15 a 17, **caracterizado pelo** fato de que a

25 etapa (b) é levada a cabo em duas etapas em primeiro lugar tratar uniformemente o artigo de cerâmica com a composição corante líquida tal como descrito em quaisquer das reivindicações 1 a 14 e subseqüentemente aplicar a solução corante convencional.

30 20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, **caracterizado pelo** fato de que a etapa (b) é levada a cabo

em duas etapas em primeiro lugar tratar uniformemente o artigo de cerâmica manufaturada com a composição corante líquida tal como descrito em quaisquer das reivindicações 1 a 14 e subsequenteiramente aplicar tintas usando um ou mais dispositivos de jato de tinta.

21. Artigo de cerâmica vidrada ou não vidrada obtenível a partir do processo tal como descrito em quaisquer das reivindicações 15 a 20, **caracterizado pelo** fato de que a superfície de ditos artigos de cerâmica é totalmente ou parcialmente colorida ou descolorida de branco.

22. Artigo de cerâmica, de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado pelo** fato de que dito artigo é feito de grês de porcelana e a superfície de dito artigo é totalmente ou parcialmente desgastada depois do cozimento.

23. Composto orgânico formado por um ânion $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ e um cátion 2-etanolamônio, **caracterizado pelo** fato de que a razão molar ânion/cátion varia desde 1:1 até 1:2.

RESUMO**COMPOSIÇÃO PARA COLORIR ARTIGOS DE CERÂMICA**

A presente invenção se refere a novas composições corantes líquidas a serem aplicadas antes do cozimento para obter, depois do cozimento, a coloração branca dos artigos manufaturados de cerâmica, ou a descoloração dos artigos manufaturados de cerâmica coloridos. A presente invenção também se refere a novos processos para colorir ou descolorir usando ditas composições corantes líquidas, bem como a objetos de cerâmica coloridos ou descoloridos, obteníveis com os novos processos.