

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 514**

21 Número de solicitud: 201031681

51 Int. Cl.:
C04B 41/51 (2006.01)
C04B 41/86 (2006.01)
C03C 8/14 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **15.11.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **11.06.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
11.06.2012

71 Solicitante/s:
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC)
Serrano, 117
28006 Madrid, ES y
KERAFRIT, S.A.**

72 Inventor/es:
**FERNÁNDEZ LOZANO, JOSÉ FRANCISCO;
JIMÉNEZ REINOSA, JULIÁN;
ROMERO FANEGO, JUAN JOSÉ;
ORTA BOLEA, VICENTE;
JAQUOTOT GARCÍA, PEDRO JOSÉ y
BENGOCHEA ESCRIBANO, MIGUEL ÁNGEL**

74 Agente/Representante:
Pons Ariño, Ángel

54 Título: **ESMALTE CERÁMICO HIDROFÓBICO CON BRILLO METÁLICO Y SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN.**

57 Resumen:

Esmalte cerámico hidrofóbico con brillo metálico y su procedimiento de obtención.

La presente invención se refiere a una composición basada en óxidos metálicos y arcilla, la cual es empleada en una suspensión acuosa para la formación del recubrimiento de cerámicas, además la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales esmaltados con brillo metálico y de elevado carácter hidrófobo.

ES 2 382 514 A1

DESCRIPCIÓN

Esmalte cerámico hidrofóbico con brillo metálico y su procedimiento de obtención.

La presente invención se refiere a una composición basada en óxidos metálicos y arcilla, la cual es empleada en una suspensión acuosa para la formación del recubrimiento de cerámicas, además la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales esmaltados con brillo metálico y de elevado carácter hidrofobo.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Los esmaltes con aspecto metálico han sido tradicionalmente utilizados debido a los reflejos e iridiscencias metálicas que producen. Los procesos artesanales de obtención de esmaltes con reflejos metálicos conocidos como Lustres datan de la Edad Media y el Renacimiento. Estos lustres artesanales requieren temperaturas inferiores a 700°C en atmósferas reductoras para poder generar una elevada concentración local de nanopartículas metálicas en un fundido vítreo [*J. Am. Ceram. Soc.* 84,2,442-446,2001]. Estos procesos de producción son inviables para la cerámica industrial actual.

Industrialmente, los lustres metálicos se basan en metales nobles que requieren una cocción en tercer fuego generalmente limitada a temperaturas inferiores a 1000°C. Los procedimientos de obtención de lustres basados en metales nobles son notablemente caros debido al precio elevado de los metales nobles y a la necesidad de un nuevo tratamiento o tercer fuego para su aplicación. Los lustres con aspecto metálico no constituyen una superficie vitrificada y así sus propiedades técnicas no son adecuadas al presentar facilidad al desgaste y baja resistencia a los agentes químicos.

Otros procedimientos para obtener superficies cerámicas con aspecto metalizado han sido reivindicados recientemente por medio de la deposición en fase vapor para la obtención de azulejos cerámicos, pavimentos y revestimientos con aspecto metalizado [EP1498402]. El aspecto metálico obtenido es consecuencia de un recubrimiento de una capa metálica de elementos como el cromo, zirconio, tántalo, titanio y nitruros o carburos de dichos elementos. El procedimiento implica un coste elevado dado que precisa de campanas de vacío para su aplicación sobre azulejos que han sido previamente producidos. Las limitaciones de la técnica además de sus costes elevados están basadas en la imposibilidad de obtener la decoración de las piezas más allá del recubrimiento metálico.

Un procedimiento reciente para obtener superficies cerámicas con aspecto metalizado consiste en la incorporación de partículas de un tamaño menor a 100 µm de metales o aleaciones de metales con puntos de fusión superiores a 1100°C [EP1702896]. El procedimiento referido presenta como principal limitación el requerimiento de pulir la superficie cerámica tras el proceso de cocción para obtener el aspecto metálico generado por las partículas metálicas pulidas. El procedimiento de pulido implica un coste elevado que generalmente es incluso superior al coste de producción del material base. Adicionalmente la incorporación de partículas metálicas presenta problemas importantes de reología que se traducen en una baja estabilidad y homogeneidad de las barbotinas de los esmaltes.

El desarrollo industrial de efectos metálicos en baldosas cerámicas ha sido propuesto a partir de mezclas de óxidos esenciales como SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ y P₂O₅ junto con ciertos óxidos opcionales, a saber: CaO, MgO, Na₂O y K₂O [WO 01/72651]. Esta formulación se caracteriza por estar exenta de metales nobles, por aplicarse en baldosas cerámicas y cocer en un horno de cocción industrial entre 1100-1250°C y por poseer un contenido elevado de Fe₂O₃ y P₂O₅, en el intervalo 10-30% y 7-27% en peso respectivamente. Una mejora de los procedimientos relacionados con las formulaciones para esmaltes metalizados y contenidos elevados de fosfatos consiste en el empleo de Fe₃O₄ como precursor, ya que amplía el rango de temperaturas para su empleo mediante la incorporación de fundentes como PbO y presenta ventajas para la eliminación de contaminantes de hierro [ES 2301364]. Las limitaciones de la técnica para los esmaltes de aspecto metalizado empleando composiciones con fosfatos y óxidos de hierro son múltiples, ya que presentan problemas de aplicación debido a las características reológicas de los materiales empleados que se traducen en falta de homogeneidad, aparición de defectos y baja estabilidad con la temperatura. Una simplificación de dichos problemas se produce cuando se realiza un proceso previo de síntesis de pigmentos basados en fosfatos de hierro con contenidos de Fe₂O₃ y P₂O₅, en el intervalo de 40-70% y 10-50% en peso respectivamente [ES 2246 166]. Este procedimiento minimiza los problemas reológicos de las materias primas y de las fritas que contienen óxidos de hierro y fosfatos. El empleo de estos pigmentos es favorable para su aplicación y permite ampliar el uso de los mismos a temperaturas de hasta 1250°C, tal y como se requiere en la producción de porcelanas sanitarias. El proceso de obtener un pigmento supone por contra un aumento en los costes de producción ya que se trata de un proceso térmico adicional a una temperatura entre 400 y 1200°C, no resolviéndose por el contrario el elevado precio de los precursores de los fosfatos.

Los esmaltes de aspecto metalizado en su conjunto presentan limitaciones debido a:

- El elevado coste de la materias primas, principalmente de los precursores de los fosfatos;
- La ausencia de brillo de los esmaltes basados en fosfatos atribuida a la presencia de cristales micrométricos en la superficie que producen reflexión difusa de la luz, aspecto por el que su limitación se limita a superficies con texturas para obtener una sensación aparente de brillo;
- La dificultad en el control de la formación de fases de fosfatos a alta temperatura;
- La elevada solubilidad de los vidrios de fosfatos en medio acuoso.

Una alternativa artesanal para la obtención de esmaltes con aspecto metalizado es el empleo de esmaltes altamente fundentes basados en óxidos de hierro y comúnmente conocidos como esmaltes venturina. Este tipo de esmaltes son de aplicación a baja temperatura y su principal característica es la de tener en suspensión iridiscencias flotantes ocasionadas por las cristalizaciones de hematites. Se han descrito múltiples recetas artesanas que incluyen diferentes óxidos metálicos en la formulación, entre ellas el empleo de CuO en una composición de alto contenido en PbO. Los esmaltes venturina realzan sus propiedades estéticas cuando se obtienen en atmósferas reductoras. Las limitaciones de la técnica para el desarrollo de esmaltes metalizados de cerámica industrial son obvias para un experto en la materia, siendo la reproducibilidad el factor más limitante.

Un procedimiento de obtención de esmaltes metalizados para aplicaciones industriales basados en CuO en esmaltes libres de plomo ha sido publicado recientemente [*J. Am. Ceram. Soc.* 92 [11] 2784–2790 (2009)]. Los esmaltes se obtienen por fritado de composiciones con un 26% en peso de CuO y un elevado porcentaje de fundentes, 5% peso de boro y 16% en peso de Na₂O. El resultado es un esmalte con un aspecto metalizado no homogéneo con zonas oscuras que no presentan efecto lustre. La superficie del esmalte presenta en la superficie cristalizaciones en el rango micrométrico de tridimita, SiO₂, Cu metálico y tenorita, CuO. Dichas cristalizaciones no son homogéneas y el aspecto del metalizado resulta difícil de controlar por la presencia de diferentes regiones en los azulejos.

Un procedimiento para desarrollar azulejos de aspecto metalizado brillante [WO2008/152174] ha sido recientemente desarrollado basado en la incorporación de nanopartículas metálicas dispersas y ancladas en nanofibras de arcilla tipo sepiolita [ES200302396/8]. En dicho procedimiento se obtienen esmaltes cerámicos con brillo metálico a partir de partículas metálicas o aleaciones de tamaño micro/ nanométrico y y/o por partículas de distintos óxidos que presenten carácter metálico en el rango óptico (Fe₃O₄, Co₃O₄, NbO, TaO, Mn₃O₄, Mo_xO_y y W_xO_y) o precursores que permitan obtener los óxidos conductores anteriores. Estos esmaltes metalizados brillantes están además caracterizados por poseer una nanoestructura en su superficie que les permite tener una respuesta hidrófoba con ángulos de mojado para agua de 95° [*Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 48, 2, 95-98 (2009)]. El procedimiento requiere que las nanopartículas metálicas soportadas asciendan hacia la superficie para formar una micro-nanoestructura similar a la del tipo Flor de Loto. Las limitaciones del procedimiento descrito vienen dadas por que requiere la adición de un agente reductor, p.e. polvo de carbón, necesaria para que se genere la atmósfera reductora local y transitoria durante el proceso de cocción que preserve las nanopartículas metálicas. Otra de las limitaciones que presenta la técnica es la formación de defectos en superficie debido a crecimientos cristalinos de CuO de tamaño micrométrico que dan lugar a la formación de un velo característico que reduce el brillo y la respuesta hidrófoba. Dichos defectos presentan un estrecho margen de temperaturas en el que se pueden controlar, aspecto que requiere ajustar específicamente la composición para cada horno. El procesamiento de las nanopartículas metálicas implica un elevado coste que en la práctica impide que este tipo de esmaltes metalizados brillantes sea competitivo en el mercado.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una composición que en suspensión acuosa mediante un procedimiento de recubrimiento produce un esmalte de brillo metálico e hidrófobo, útil para sus aplicaciones en materiales cerámicos.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición caracterizada porque comprende un óxido de cobre, una frita vítrea, una arcilla, y al menos un óxido metálico que se selecciona de entre Fe₂O₃, MnO₂, ZnO, CoO, NiO, Cr₂O₃, ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃, SiO₂ o cualquiera de sus combinaciones (a partir de ahora composición de la invención).

En una realización preferida la composición de la invención además comprende un pigmento cerámico. Y en una realización más preferida el porcentaje en peso del pigmento cerámico es de entre el 1 al 10 % respecto al peso total de la composición. Estos pigmentos cerámicos pueden tener estructura tipo espinela.

ES 2 382 514 A1

Preferiblemente el porcentaje en peso del óxido de cobre es de entre un 5 a un 22% respecto al peso total de la composición.

En una realización preferida el porcentaje en peso de la arcilla es de entre un 3 a un 14% respecto al peso total de la composición.

5 En otra realización preferida el porcentaje en peso de los óxidos metálicos de entre un 1 a un 10% respecto al peso total de la composición.

Preferiblemente el porcentaje en peso de la frita vítrea es de entre un 50 a un 85% respecto al peso total de la composición.

10 La frita puede comprender óxidos que se seleccionan de entre SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , PbO , ZnO , Na_2O , K_2O , MgO , B_2O_3 , BaO , CuO , Fe_2O_3 o cualquiera de sus combinaciones. El porcentaje en peso de dichos óxidos respecto al peso total de la frita puede ser la detallada en la tabla 1:

Óxido	Rango de composición (% en peso)
SiO_2	40% - 70%
Al_2O_3	4 - 12%
CaO	5 - 16%
PbO	$\leq 10\%$
ZnO	3 - 10%
Na_2O	1 - 10%
K_2O	0,5 - 4%
MgO	0,5 - 3%
B_2O_3	0,5 - 6%
BaO	$\leq 5\%$

Tabla 1: Porcentaje en peso de los óxidos respecto al peso total de la frita.

Otros componentes se pueden encontrar en la frita en un contenido menor al 1% en peso respecto al total de la frita, como por ejemplo y expresado en sus óxidos equivalentes CuO , Fe_2O_3 o el P_2O_5 .

15 En una realización preferida el tamaño de las partículas de óxido de cobre, los óxidos metálicos y del pigmento es menor de 63 μm . En una realización más preferida el tamaño de las partículas de óxido de cobre, de los óxidos metálicos y del pigmento es menor de 30 μm . Y en una realización más preferida el tamaño de las partículas de óxido de cobre, de los óxidos metálicos y del pigmento es menor de 15 μm .

20 Preferiblemente la arcilla es al menos un filosilicato o cualquiera de sus mezclas. Más preferiblemente el filosilicato es al menos una caolinita. Y Más preferiblemente el filosilicato tiene una composición que comprende los elementos que se seleccionan de entre SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , MgO o cualquiera de sus combinaciones.

La composición de los óxidos de dicha arcilla puede ser la detallada en la tabla 2.

Óxido	Intervalo de porcentaje en peso
SiO ₂	50 - 75%
Al ₂ O ₃	12 -35%
CaO	5 – 10%
Na ₂ O	≤ 5%
K ₂ O	≤ 5%
MgO	≤ 5%

Tabla 2: Porcentaje en peso de los óxidos que componen la arcilla respecto al peso total de la arcilla.

En la presente invención cuando se hace referencia a un óxido metálico no se establece una restricción respecto a su estado de oxidación e incluso pueden emplearse precursores de dichos óxidos.

5 La composición de la invención es ventajosa para producir esmalte metalizado brillante e hidrófobo en un amplio rango de temperaturas.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición de la invención, como esmalte para el recubrimiento de cerámica, como por ejemplo en esmaltes de porcelana sanitaria.

En una realización preferida las cerámicas son azulejos, ladrillos, tejas, sanitarios, pavimentos o elementos decorativos.

10 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a una suspensión acuosa caracterizada porque comprende la composición de la invención.

En una realización preferida el contenido de la composición de la invención es menor al 70%.

La arcilla de la composición de la invención permite una buena suspensión en medio acuoso de los distintos componentes de la composición.

15 Preferiblemente la suspensión acuosa de la presente invención además comprende al menos un aditivo que se selecciona de entre espesante, dispersante, conservante o cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente el espesante es carboximetilcelulosa. Y más preferiblemente el dispersante es tripolifosfato sódico.

En un cuarto aspecto la presente invención se refiere al uso de la suspensión acuosa según se ha descrito anteriormente, para la fabricación de materiales esmaltados.

20 Un quinto aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de la suspensión acuosa descrita anteriormente que comprende la homogenización en medio acuoso de la composición cerámica.

En una realización preferida la homogenización se realiza en un molino de bolas.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un material esmaltado caracterizado por comprender la composición de la invención y un soporte cerámico.

El material esmaltado posee un recubrimiento homogéneo de la composición de la invención.

25 En una realización preferida el material esmaltado está caracterizado por tener un brillo superior al 63% en la reflexión directa y superior al 50% en reflexión difusa.

5 Este porcentaje de reflexión supone un aventaja frente a los materiales obtenidos empleando nanopartículas metálicas [WO 2008/152174] que alcanzan valores de 58% en reflexión directa y 47% en reflexión difusa. La aparición de defectos de cristalizaciones superficies en forma de de velo reduce el porcentaje de brillo alcanzado hasta valores de 54% en reflexión directa y de 41% en reflexión difusa. Por comparación un azulejo que posee una frita cristalina coloreada de similar tono al de un azulejo metalizado solo alcanza un porcentaje de brillo de 54% en reflexión directa y de 37% en reflexión difusa. Estos datos implican que los esmaltes metalizados con brillo obtenidos siguiendo el procedimiento de la presente invención son claramente ventajosos desde el punto de vista del brillo.

10 Por otra parte la incorporación del óxido metálico y/o del pigmento cerámico provoca una modificación en la coordenada cromática manteniendo una buena respuesta hidrófoba, Lográndose como por ejemplo, pero sin carácter limitante, grises, dorados, verdes, azulados, rojos o amarillos.

15 En otra realización preferida el material esmaltado está caracterizado por comprender una hidrofobicidad con un ángulo de contacto con el agua mayor a 90°, y en una realización más preferida el material presenta una hidrofobicidad con un ángulo de contacto con el agua mayor de 110°. Este valor de ángulo de mojado supone una ventaja frente a los materiales obtenidos empleando nanopartículas metálicas [WO 2008/152174] que alcanzan valores de 90°. La aparición de defectos de cristalizaciones superficiales en forma de de velo reduce el ángulo de contacto a valores de 50°. Por comparación, un azulejo que posee una frita cristalina coloreada de similar tono al de un azulejo metalizado solo alcanza un valor de ángulo de contacto de 35°. Estos datos implican que los esmaltes metalizados con brillo obtenidos siguiendo el procedimiento de la presente invención poseen características hidrófobas ventajosas.

20 La mejora en brillo e hidrofobicidad de las superficies obtenidas siguiendo el procedimiento de la presente invención, están basadas en el control de las cristalizaciones de tenorita (CuO) en la superficie. Las cristalizaciones en la superficie se producen en forma de cristalizaciones submicrónicas, preferentemente nanocristales. El conjunto de cristalizaciones forman una estructura característica tipo celular.

25 Preferiblemente el material esmaltado está caracterizado por tener una rugosidad de su superficie es inferior a 500 nm, más preferentemente la rugosidad del material esmaltado es inferior a 100 nm. Esta estructura de la superficie consistente en una microestructura de tipo celular con nanoestructura que es en responsable de la respuesta hidrófoba.

La presente invención comprende una formulación y el procedimiento de aplicación adecuado que permite mantener las cristalizaciones de CuO en los límites definidos. El empleo de los fundentes incorporados en la frita y la adecuación de sus proporciones con relación al porcentaje de óxido de cobre empleado representan así una ventaja respecto a otras realizaciones referidas en el estado de la técnica.

30 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del material esmaltado descrito anteriormente, que comprende las etapas:

- a) depositar la suspensión acuosa descrita anteriormente sobre un soporte cerámico, y
- b) tratar térmicamente el producto obtenido en (a) a una temperatura de entre 900 y 1280°C. Esta temperatura va a depender de la composición de la frita.

35 Preferiblemente el esmalte cerámico tiene un espesor de entre 40 a 1000 µm.

40 La deposición de la etapa (a) puede ser cualquiera de los métodos tanto de vía húmeda como vía seca, conocidos por cualquier experto en la materia. En la presente invención a modo de ejemplo, pero sin carácter limitante los métodos de deposición de la etapa (a) se pueden seleccionar de entre un método de campana, de velo, de disco, de pulverización, de inmersión, granillas, deposición electrostática, proyección térmica, o mediante el empleo de tintas para su deposición por aerografía, serigrafía o tampografía,

En otra realización preferida el tratamiento térmico de la etapa (b) es en atmósfera oxidante.

45 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del material esmaltado descrito anteriormente como elemento de recubrimiento o decorativo, suelos, paredes, en fachadas de edificios, tanto interiores como exteriores, o en cualquier otra aplicación cerámica no convencional, como por ejemplo en entornos urbanos, mobiliario, sanitarios, y aplicaciones en cerámica técnica entre otros.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y

características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5 **Fig. 1.** Fotografía de un azulejo con aspecto metalizado brillante e hidrófobo.

Fig. 2. Micrografía mediante Microscopía Óptica de Luz Reflejada de la superficie de un azulejo de aspecto metálico brillante e hidrófobo mostrando el patrón característico de la superficie.

Fig. 3. Micrografía mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Efecto Campo mostrando las cristalizaciones submicrónicas de tenorita en la superficie de un azulejo de aspecto metálico brillante e hidrófobo.

10 **Fig. 4.** Diagrama de Difracción de Rayos X mostrando los picos característicos de cristalizaciones de tenorita, CuO, en la superficie de un azulejo de aspecto metálico brillante e hidrófobo.

15 **Fig. 5.** a) Imagen obtenida mediante Microscopía de Fuerzas Atómicas mostrando la rugosidad superficial de un azulejo de aspecto metálico brillante e hidrófobo. b) se muestra rugosidad de la superficie de la línea negra de la figura (a). c) detalle de la rugosidad de una celdilla del patrón formado en la superficie, d) rugosidad de la línea blanca de la figura (c) en la que se muestra que la rugosidad de la superficie en el interior de una celdilla del patrón formado en la superficie es inferior a 50 nm.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento de obtención de materiales esmaltados con la composición de la invención.

20 **Ejemplo 1.- Procedimiento de obtención de esmaltes metalizados con brillo e hidrófobos para pavimentos cerámicos de gres porcelánico.**

Obtención de un esmalte metalizado con brillo e hidrófobo sobre un sustrato de gres porcelánico. Para realizar este proceso se emplea la siguiente formulación en porcentajes en peso respecto al peso total:

- a) 10% en peso de óxido cobre (CuO),
- 25 b) 4% en peso de Fe₂O₃,
- c) 77,4% en peso de una frita, y
- d) 9,6 % en peso de una arcilla.

En dicha formulación la frita tiene una composición expresada en porcentaje en óxido equivalente respecto del total de:

- a) 50,6% de equivalente SiO₂,
- 30 b) 9,70% de equivalente CuO,
- c) 6,5% de equivalente CaO,
- d) 6,3% de equivalente Al₂O₃,
- e) 6,0% de equivalente PbO,
- f) 6,0% de equivalente Na₂O,
- 35 g) 4,4% de equivalente ZnO,

h) 4,1% de equivalente Fe_2O_3 ,

i) 1,9% de equivalente K_2O ,

j) 1,7% de equivalente B_2O_3 ,

k) 1,2% de equivalente MgO , y

5 l) 1,58% de otros componentes minoritarios como por ejemplo TiO_2 , P_2O_5 , SnO_4 , Bi_2O_3 , o WO_3 , en una concentración menor al 1% cada uno;

10 La formulación anterior se homogeniza en medio acuoso en una concentración del 60% en peso de contenido en sólidos. A dicha mezcla se le añade 0,2% en peso de una cola tipo carboximetil celulosa, 0,25% en peso de un dispersante tipo tripolifosfato sódico y 0,05% en peso de un agente conservante tipo Adicide. La mezcla se homogeniza mediante molienda en molino de bolas de alúmina para constituir una suspensión estable. La deposición de esta suspensión se realizó mediante un aerógrafo sobre el soporte cerámico de pasta porcelánica con un espesor variable desde 50 μm hasta 1000 μm .

15 El esmalte depositado sobre el soporte se trató térmicamente a una temperatura de 1200 °C en atmósfera oxidante en un horno monostrato de cocción rápida. Como resultado se obtuvo un recubrimiento vítreo de aspecto metálico sobre el soporte de gres porcelánico. Este esmalte de aspecto metalizado se caracteriza por presentar alto brillo y respuesta hidrófoba.

20 Se repitió el ejemplo 1 pero en este caso la composición se realizó empleando una mezcla de fritas con diferente fundencia tal que mantenga la composición anteriormente descrita. El resto del proceso se prosiguió según el ejemplo 1. Se destaca que se los resultados se reprodujeron y como ventaja se observa que la mezcla de diferentes fritas favorece el ajuste de la composición.

Se repitió el ejemplo 1 pero en este caso una vez preparada la suspensión, ésta se depositó sobre el sustrato por campana. El resto del proceso se prosiguió según el ejemplo 1. Se destaca que se obtuvieron resultados de brillo superiores en este caso así como un menor número de defectos superficiales de aplicación.

25 **Ejemplo 2.- Procedimiento de obtención de esmaltes metalizados de color azul con brillo e hidrófobos para pavimentos cerámicos de gres porcelánico.**

Obtención de un esmalte metalizado con brillo e hidrófobo sobre un sustrato de gres porcelánico de color azul siguiendo una formulación similar a la empleado en el ejemplo 1 pero en lugar de añadir 4% en peso de Fe_2O_3 en la formulación se añadió 1% en peso de Fe_2O_3 y 2,5 % en peso de un pigmento azul cobalto basado en aluminato de cobalto, ZnAl_2O_4 . El resto del procedimiento se mantiene igual.

30 Como resultado se obtuvo un recubrimiento vítreo de aspecto metálico y color azul sobre el soporte de gres porcelánico. Este esmalte de aspecto metalizado se caracteriza por presentar alto brillo y respuesta hidrófoba.

Ejemplo 3.- Procedimiento de obtención de esmaltes metalizados de color verde con brillo e hidrófobos para pavimentos cerámicos de gres porcelánico.

35 Obtención de un esmalte metalizado con brillo e hidrófobo sobre un sustrato de gres porcelánico. Para realizar este proceso se emplea la siguiente formulación en porcentajes en peso respecto al peso total:

a) 10% en peso de óxido cobre (CuO),

b) 4% en peso de ZnO ,

c) 77,4% en peso de una fritas; y

d) 9,6 % en peso de una arcilla.

En dicha formulación la frita o combinación de fritas tienen la siguiente composición expresada en porcentaje en óxido equivalente respecto del total de:

- a) 50,6% de equivalente SiO_2 ,
- b) 9,70% de equivalente CuO ,
- 5 c) 6,5% de equivalente CaO ,
- d) 6,3% de equivalente Al_2O_3 ,
- e) 6,0% de equivalente PbO ,
- f) 6,0% de equivalente Na_2O ,
- g) 8,4% de equivalente ZnO ,
- 10 h) 1,9% de equivalente K_2O ,
- i) 1,7% de equivalente B_2O_3 ,
- j) 1,2% de equivalente MgO , y
- k) 1,68% de otros componentes como por ejemplo TiO_2 , P_2O_5 , SnO_4 , Bi_2O_3 , o WO_3 , en una concentración menor al 1% cada uno.

15 El resto del procedimiento se mantiene igual que en caso 1.

Como resultado se obtuvo un recubrimiento vítreo de aspecto metálico y color azul sobre el soporte de gres porcelánico. Este esmalte de aspecto metalizado se caracteriza por presentar alto brillo y respuesta hidrófoba.

Ejemplo 4.- Procedimiento de obtención de esmaltes metalizados con brillo e hidrófobos para revestimiento cerámicos de pasta blanca.

20 Obtención de un esmalte metalizado con brillo e hidrófobo sobre un sustrato de gres pasta blanca. Para realizar este proceso se emplea la siguiente formulación en porcentajes en peso respecto al peso total:

- a) 10,6% en peso de óxido cobre (CuO),
- b) 2,1% en peso de Fe_2O_3 ,
- d) c) 83,1% en peso de una frita, y
- 25 e) 4,2 % en peso de una arcilla.

En dicha formulación la frita presenta una composición cuyo contenido expresado en porcentaje en óxido equivalente respecto del total es:

- a) 52,7% de equivalente SiO_2 ,
- b) 10,3% de equivalente CuO ,
- 30 c) 9,0% de equivalente CaO ,
- d) 6,1% de equivalente Al_2O_3 ,

ES 2 382 514 A1

- e) 8,8% de equivalente Na_2O ,
- f) 3,3% de equivalente ZnO ,
- g) 2,2% de equivalente Fe_2O_3 ,
- h) 2,7% de equivalente K_2O ,
- 5 i) 3,3% de equivalente B_2O_3 ,
- j) 1,2% de equivalente MgO y;
- k) 1,59% de otros componentes como por ejemplo TiO_2 , P_2O_5 , SnO_4 , Bi_2O_3 , o WO_3 , en una concentración menor al 1% cada uno.

10

La formulación anterior se homogeniza en medio acuoso en una concentración del 60% en peso de contenido en sólidos. A dicha mezcla se le añade 0,2% en peso de una cola tipo carboximetil celulosa, 0,25% en peso de un dispersante tipo tripolifosfato sódico y 0,05% en peso de un agente conservante tipo Adicide. La mezcla se homogeniza mediante molienda en molino de bolas de alúmina para constituir una suspensión estable. La deposición de esta suspensión se realizó mediante campana sobre el soporte cerámico de pasta blanca con un espesor variable desde 50 μm hasta 1000 μm .

15

El esmalte depositado sobre el soporte se trató térmicamente a una temperatura de 1142 °C en atmósfera oxidante en un horno monostrato de cocción rápida. Como resultado se obtuvo un recubrimiento vítreo de aspecto metálico sobre el soporte de pasta blanca. Este esmalte de aspecto metalizado se caracteriza por presentar alto brillo y respuesta hidrófoba.

REIVINDICACIONES

1. Composición caracterizada porque comprende un óxido de cobre, al menos una frita vítrea, una arcilla, y al menos un óxido metálico que se selecciona de entre Fe_2O_3 , MnO_2 , ZnO , CoO , NiO , Cr_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 o cualquiera de sus combinaciones.
- 5 2. Composición según la reivindicación 1, que además comprende un pigmento cerámico.
3. Composición según la reivindicación 2, donde el porcentaje en peso del pigmento cerámico es de entre el 1 al 10 % respecto al peso total de la composición.
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el porcentaje en peso del óxido de cobre es de entre un 5 a un 22% respecto al peso total de la composición.
- 10 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el porcentaje en peso de la arcilla es de entre un 3 a un 14% respecto al peso total de la composición.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el porcentaje en peso de los óxidos metálicos de entre un 1 a un 10% respecto al peso total de la composición.
- 15 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el porcentaje en peso de la frita vítrea es de entre un 50 a un 85% respecto al peso total de la composición.
8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la frita comprende óxidos que se seleccionan de entre SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , PbO , ZnO , Na_2O , K_2O , MgO , B_2O_3 , BaO , CuO , Fe_2O_3 , P_2O_5 o cualquiera de sus combinaciones.
- 20 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el porcentaje de SiO_2 respecto al total de la frita es de entre el 40 y el 70% en peso.
10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el porcentaje de Al_2O_3 respecto al total de la frita es de entre el 4 y el 12% en peso.
11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el porcentaje de CaO respecto al total de la frita es de entre el 5 y el 16% en peso.
- 25 12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el porcentaje de PbO respecto al total de la frita es menor o igual al 10% en peso.
13. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el porcentaje de ZnO respecto al total de la frita es de entre el 3 y el 10% en peso.
- 30 14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el porcentaje de Na_2O respecto al total de la frita es de entre el 1 y el 10% en peso.
15. Composición cerámica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde el porcentaje de K_2O respecto al total de la frita es de entre el 0,5 y el 4% en peso.
16. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde el porcentaje de MgO respecto al total de la frita es de entre el 0,5 y el 3% en peso.
- 35 17. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde el porcentaje de B_2O_3 respecto al total de la frita es de entre el 0,5 y el 6% en peso.
18. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde el porcentaje de BaO respecto al total de la frita es menor o igual al 5% en peso.

ES 2 382 514 A1

19. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde el tamaño de las partículas de óxido de cobre, los óxidos metálicos y del pigmento es menor de 63 μm .
20. Composición según la reivindicación 19, donde el tamaño de las partículas de óxido de cobre, de los óxidos metálicos y del pigmento es menor de 30 μm .
- 5 21. Composición según la reivindicación 20, donde el tamaño de las partículas de óxido de cobre, de los óxidos metálicos y del pigmento es menor de 15 μm .
22. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, donde la arcilla es al menos un filosilicato o cualquiera de sus mezclas.
23. Composición según la reivindicación 22, donde el filosilicato es al menos una caolinita.
- 10 24. Uso de la composición descrita según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, como esmalte para el recubrimiento de cerámica.
25. Uso según la reivindicación 24, donde las cerámicas son azulejos, tejas, ladrillos, sanitarios, pavimentos o elementos decorativos.
- 15 26. Suspensión acuosa caracterizada porque comprende la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23.
27. Suspensión acuosa según la reivindicación 26, donde el contenido de la composición es menor al 70%.
28. Suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 26 ó 27, que además comprende al menos un aditivo que se selecciona de entre espesante, dispersante, conservante o cualquiera de sus combinaciones.
- 20 29. Uso de la suspensión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 28, para la fabricación de materiales esmaltados.
30. Procedimiento de obtención de la suspensión acuosa descrita según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 28, que comprende la homogenización en medio acuoso de la composición cerámica.
31. Procedimiento según la reivindicación 30, donde la homogenización se realiza en un molino de bolas.
- 25 32. Material esmaltado caracterizado por comprender la composición descrita según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23 y un soporte cerámico.
33. Material esmaltado según la reivindicación 32, caracterizado por tener un brillo superior al 63% en la reflexión directa y superior al 50% en reflexión difusa.
34. Material esmaltado según cualquiera de las reivindicaciones 32 ó 33, caracterizado por comprender una hidrofobicidad mayor del 90°.
- 30 35. Material esmaltado según la reivindicación 34, caracterizado por comprender una hidrofobicidad mayor de 110°.
36. Material esmaltado según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 35, caracterizado por tener una rugosidad de su superficie inferior a 300 nm.
37. Material esmaltado según la reivindicación 36, caracterizado por tener una rugosidad de su superficie inferior a 100 nm.
- 35 38. Procedimiento de obtención del material esmaltado descrito según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 37, que comprende las etapas:

ES 2 382 514 A1

- a) depositar la suspensión acuosa descrita según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 28, sobre un soporte cerámico, y
- b) tratar térmicamente el producto obtenido en (a) a una temperatura de entre 900 y 1280°C.

39. Procedimiento según la reivindicación 38, donde el esmalte cerámico tiene un espesor de entre 40 a 1000 μm .

5 40. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 38 ó 39, donde el método de deposición de la etapa (a) se selecciona de entre un método de campana, de velo, de disco, de pulverización, de inmersión, granillas, deposición electroestática, proyección térmica, o mediante el empleo de tintas para su deposición por aerografía, serigrafía o tampografía,

10 41. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 38 a 40 donde el tratamiento térmico de la etapa (b) es en atmósfera oxidante.

42. Uso del material esmaltado descrito según cualquiera de las reivindicaciones 38 a 41, como elemento de recubrimiento o decorativo, en aplicación interior o exterior de suelos o paredes, en fachadas de edificios, en entorno urbano, mobiliario, sanitario o en aplicaciones en cerámica técnica.

Fig. 1



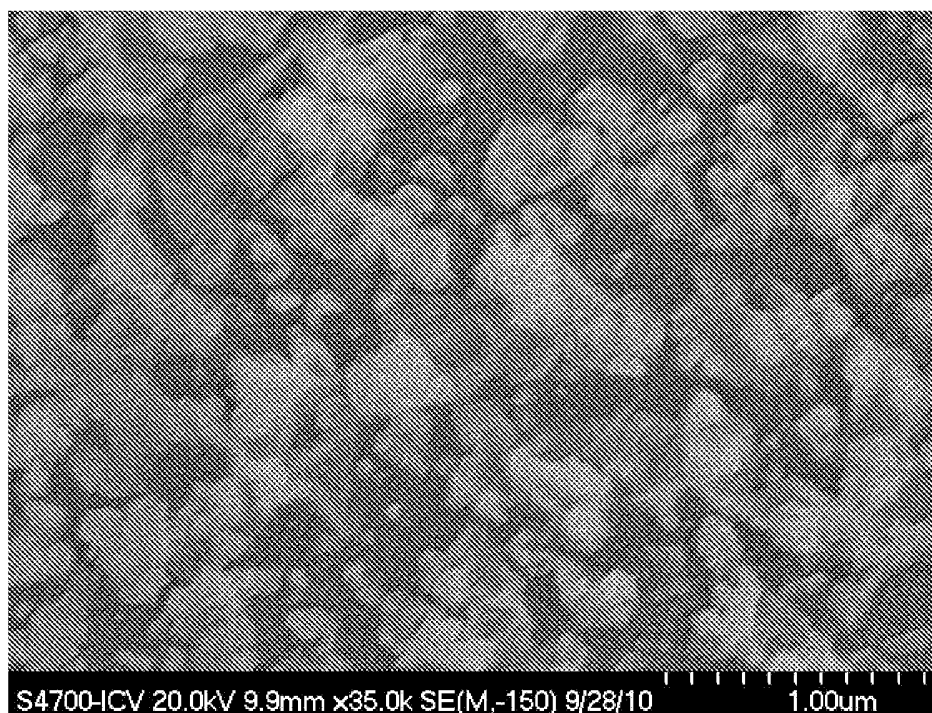


Fig.3

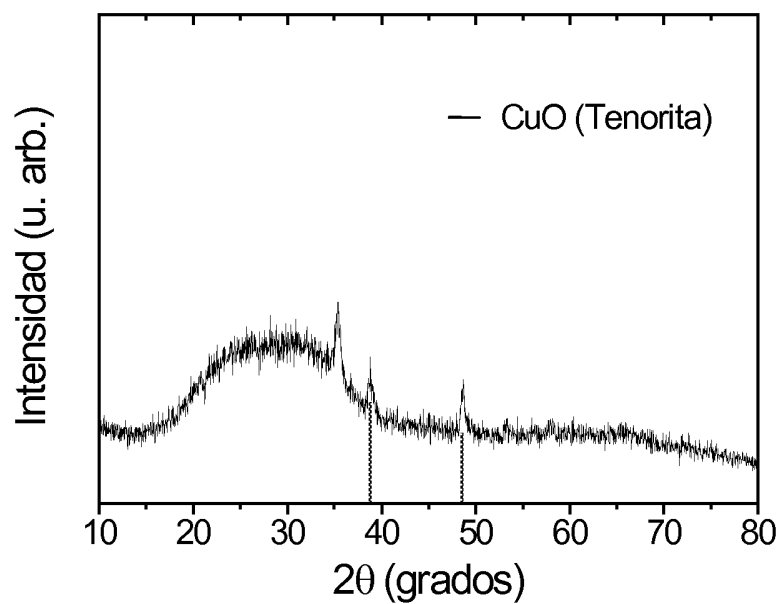


Fig.4

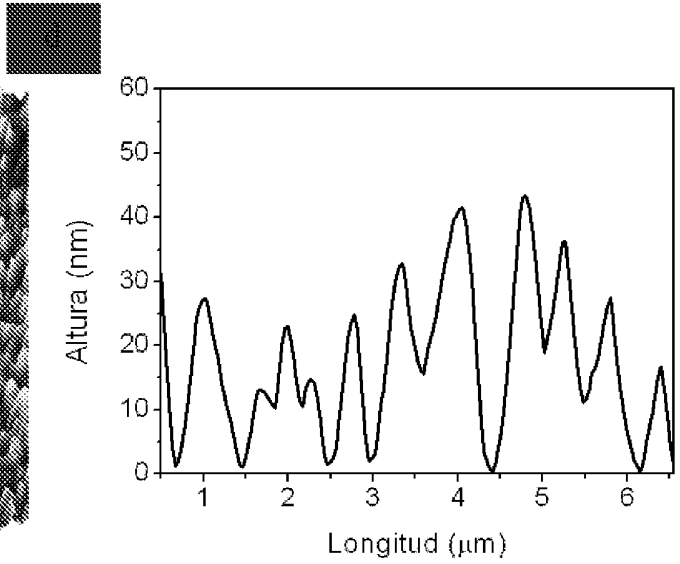
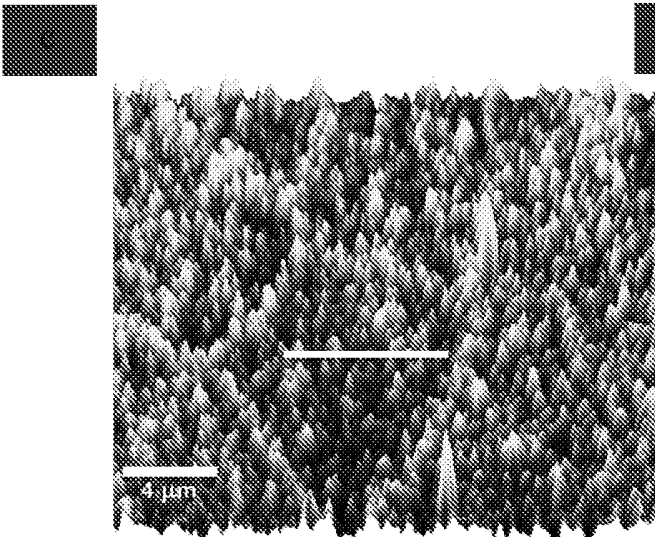
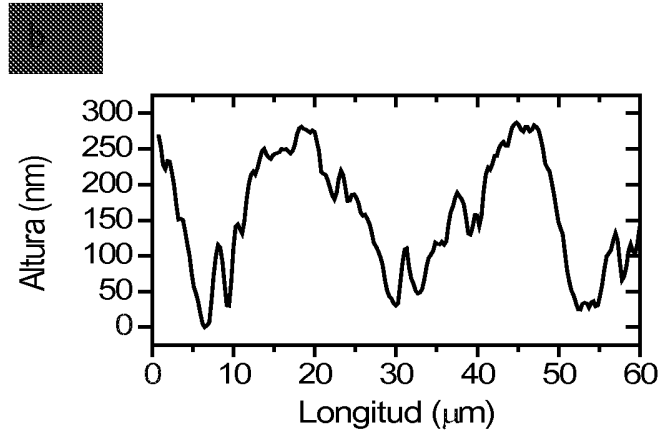
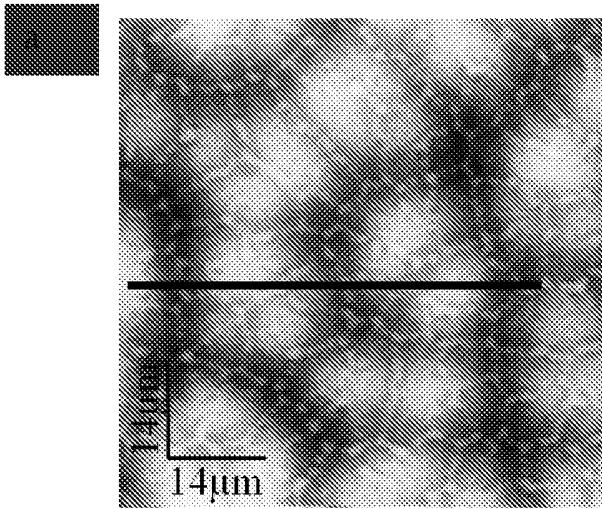


Fig.5

RESUMEN

Esmalte cerámico hidrofóbico con brillo metálico y su procedimiento de obtención

5 La presente invención se refiere a una composición basada en óxidos metálicos y arcilla, la cual es empleada en una suspensión acuosa para la formación del recubrimiento de cerámicas, además la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales esmaltados con brillo metálico y de elevado carácter hidrófobo.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201031681

22 Fecha de presentación de la solicitud: 15.11.2010

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl. : Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 2000443 A1 (MINERA CATALANO ARAGONESA SA) 10.12.2008, párrafos 22-26,36-40; ejemplos 1-3.	1-42
A	WO 2008152174 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION et al.) 18.12.2008, páginas 3-6.	1-42
A	RU 2328463 C1 (SHCHEPOCHKINA JULIJA ALEKSEEVN) 10.07.2008, resumen [en línea] recuperado de [WPI/Thomson].	1-42
A	ES 2161193 A1 (VIDRES S A VIDRESA) 16.11.2001, columnas 3-4.	1-42
A	ES 2301364 A1 (FRITTA S L) 16.06.2008, páginas 2-6.	1-42

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
21.11.2011

Examinador
A. Urrecha Espluga

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B41/51 (2006.01)

C04B41/86 (2006.01)

C03C8/14 (2006.01)

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

C04B, C03C

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

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, NPL, XPESP.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.11.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 9-18, 20-21	SI
	Reivindicaciones 1-8, 19, 22-42	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-42	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 2000443 A1 (MINERA CATALANO ARAGONESA SA)	10.12.2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una composición para un esmalte cerámico con brillo metálico que comprende un óxido de cobre, al menos una fritas vítrea, una arcilla y al menos un óxido metálico (seleccionado entre Fe_2O_3 , MnO_2 , ZnO , CoO , NiO , Cr_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 o cualquiera de sus combinaciones). También es objeto de la invención el procedimiento de obtención de materiales esmaltados que comprendan dicha composición.

El documento D01 divulga un esmalte cerámico con brillo metálico que comprende un pigmento sintético (con hasta un 30% de CuO), una fritas vítrea y una arcilla. La composición comprende, en un ejemplo concreto de realización, un 35% en peso de pigmento sintético (que puede comprender los siguientes óxidos CuO , P_2O_5 , Fe_2O_3 , Li_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , Ag_2O , MgO , CaO , CeO , ZrO_2 , SnO_2), un 55% en peso de fritas vítrea (que comprende SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , K_2O , MgO) y un 10% de caolín. El documento también divulga el uso del esmalte metálico para la fabricación de materiales esmaltados y el procedimiento de obtención de dichos materiales esmaltados que comprende las etapas de: preparación de una suspensión acuosa de la composición (se añade un espesante, carboximetilcelulosa, y un conservante, tripolifosfato sódico), homogeneización en un molino de bolas (un 4% del residuo por encima de $45\mu\text{m}$), deposición de la suspensión acuosa sobre el soporte cerámico y tratamiento térmico del producto a $1000\text{-}1300^\circ\text{C}$ (párrafos 22-26, 36-40 y ejemplos 1-3)

Por tanto, el objeto técnico de las reivindicaciones 1-8, 19, 22- 42 carece de novedad a la luz de lo divulgado en D01 (Art. 6.1 LP).

Las reivindicaciones dependientes 9-18, relativas a los rangos de composición de los distintos óxidos de la fritas, no contienen ninguna característica que, en combinación con las características de la reivindicación de la que dependen, cumplan las exigencias establecidas con respecto a actividad inventiva, ya que se trata de una mera selección dentro de los rangos y compuestos habituales de las fritas vítreas, sin efecto inesperado asociado a dicha selección (ver documentos citados en el IET, en concreto, las partes relevantes de los mismos).

Respecto a las reivindicaciones dependientes 20-21, relativas a la selección de un determinado tamaño de partícula para los elementos de la composición, hay que señalar que dicha selección solo puede considerarse que posee actividad inventiva si presenta efectos o propiedades inesperadas. Sin embargo, no se han indicado efectos inesperados asociadas a dichos porcentajes en la descripción, por lo que se considera una selección arbitraria para un experto en la materia y, por tanto, carente de actividad inventiva.

Por tanto, las reivindicaciones 9-18 y 20-21, carecen de actividad inventiva (Art. 8.1 LP).